

SÉRIE , N°
N° D'ORDRE :
684

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

BERNARD CHAUVEL

- 1^{re} THÈSE.** — PRÉPARATION ET POLYCONDENSATION DE DIMÈRES
DE L'ACIDE AMINO-11 UNDÉCANOÏQUE N-MÉTHYLÉ
ET N-ÉTHYLÉ SUR LA FONCTION AMIDE.
- 2^e THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 avril 1961 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAMPETIER .. *Président.*
A. WILLEMART ... } *Examineurs.*
M. MAGAT }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553818_0037

SÉRIE , N^o
N^o D'ORDRE :
684

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

BERNARD CHAUVEL

- 1^{re} THÈSE. — PRÉPARATION ET POLYCONDENSATION DE DIMÈRES
DE L'ACIDE AMINO-11 UNDÉCANOÏQUE N-MÉTHYLÉ
ET N-ÉTHYLÉ SUR LA FONCTION AMIDE.
- 2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 avril 1961 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAMPETIER .. *Président.*
A. WILLEMART ... } *Examineurs.*
M. MAGAT }



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1961

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	QUELET	T	Chimie organique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
J. BOURGART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	JUNG	T	Pétrographie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay).
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
TEISSIER	T	Zoologie.	AMIEL	T	Chimie des Solides.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	J.-P. MATHIEU	T	Recherches physiques.
MONNIER	T	Physiologie des Fonctions.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	MAY	T	Zoologie (Orsay).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	FELDMANN	T	Biol. végétale (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	JOST	T	Physiologie comparée.
COULOMB	T	Physique du Globe.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
P. DRACH	T	Zoologie.	MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronautique).
KÄSTLER	T	Physique (E.N.S.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
EPHROSSI	T	Génétique.	NORMANT	T	Synthèse organique générale.
RIVIÈRE	T	Géologie (Orsay).	BÉNARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.).
GAUTHERET	T	Biologie (P.C.B.).	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ARNULF	T	Optique appliquée.	ULRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.).
MAX MORAND	T	Enseignement de physique.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MADEFAUD	T	Botanique.
DANJON	T	Astronomie.	M. LE BRETON	T	Physiologie générale.
PETIT	T	Biologie maritime.	SALEM	T	Mathématiques générales.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	TELONG	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	GAZEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
THELLIER	T	Physique du Globe.	GODEMENT	T	Mathémat. (M.P.C.).
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	PISOT	T	Calcul des Probabilités.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	E. ROCH	T	Géologie.
PONCIN	T	Mécanique générale.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.

PROFESSEURS (suite)

ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	LENDER	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).	MAGAT	Physico-chim. des rayonnements.
RIZET	T	Génétique (Orsay).	M ^{lle} QUINTIN	T Electrochimie.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.	MONOD	T Biochimie cellulaire.
M ^{me} TONNELAT	T	Relativité.	BENOIT	T Physiologie animale (Orsay).
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	DE POSSEL	T Analyse numérique.
SOUCHAY	T	Chimie générale (P.C.B.).	CHARLOT	T Chimie analytique.
AIGRAIN	T	Electrotechn. générale.	HAÏSSINSKY	T Radiochimie.
BRUSSET		Chimie minérale.	LEMÉE	T Physiologie (B.M.P.V.) (Orsay).
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).	GUÉRIN	T Chimie (Orsay).
M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.	M. CHATELET	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).	JEAN	Physique (Orsay).
PIAUX	T	Chimie (S.P.C.N.).	MATTIER	T Physique (Orsay).
BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.	Louis MICHEL	Physique théorique (Orsay).
LEDERER	T	Chimie biologique.	RUMPF	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.).	BERGERARD	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	BERTEIN	Electronique (Orsay).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	BOUSSIÈRES	Chimie des radioéléments (Orsay).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	M ^{me} COUTURE	Thermodynamique et Mécanique physique.
J. E. DUBOIS	T	Chimie (M.P.C.).	ELLENBERGER	Géologie appliquée.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).	FRANC	Biologie animale (P.C.B.).
André MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).	SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.	STOLKOWSKI	Biologie animale (P.C.B.).
ROUAULT	T	Physique.	ACHER	Chimie biologique (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	BAUDOIN	Biologie.
BARCHWITZ	T	Chimie physique.	BEAUMONT	Biologie animale.
BROSSEL	T	Physique atomique.	BLAMONT	Géophysique ionosphère.
BUSER		Biol. animale (P.C.B.).	BOURREAU	Biologie végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).	D. CURIE	Physique (M.G.P.).
CASTAING	T	Physique (Orsay).	DURAND-DEIGA	Géologie.
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.	FRÉON	Chimie organique (Orsay).
MOYSE	T	Physiol. vég. (Orsay).	HELLER	Physiologie végétale.
PANNETIER	T	Chimie (Orsay).	TORTRAT	Calcul des probabilités.
POSSOMPES	T	Biol. animale (P.C.B.).	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.).
PULLMAN		Chimie théorique.	MAGNAN	T Physique (P.C.B.).
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).	DAUDEL	Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
TONNELAT		Biologie physico-chimique.	M ^{lle} FOURCROY	Biologie végétale (S.P.C.N.).
VILLE	T	Econométrie.	BARRAUD	Physiologie cellulaire.
WILLEMART		Chimie (P. C. B.).	NOIROT	Evolution des êtres organisés.
DODÉ	T	Chimie (Orsay).	M ^{me} FOURÈS-BRUBAT	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
FREYMANN	T	Physique (S.P.C.N.).	M ^{lle} VEIL	Physiologie générale.
GUINOCHE	T	Biologie végétale (Orsay).	LWOF	T Microbiologie.
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).	SIESTRUNK	T Mécanique physique et expérimentale.
M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).	LACOMBE	T Métallurgie (Orsay).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et Théorie des groupes.	BROCHARD	T Physique (P.C.B.) (Orsay).
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).	CABANNES	T Mécanique générale.
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).	LESIEUR	T Mathématiques (M.P.C.) (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).	MAZET	T Mécanique générale (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).		
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.		
G. LUCAS	T	Géologie.		
ALLARD	T	Chimie physique.		
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des Hautes Energies (Orsay).		
BRICARD	T	Météorologie.		
M ^{me} ALBE-FESSARD		Psycho-physiologie.		
FRIEDEL		Physique des solides (Orsay).		
M. JULIA		Chimie organ. structurale.		

Secrétaire Général R. POUILLAIN

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA FEMME

AUX MIENS

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR G. CHAMPETIER

Membre de l'Institut

Directeur des Études de l'École Supérieure de Physique
et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris

En témoignage de ma profonde admiration

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, sous la direction de M. le Professeur G. Champetier.

Je le remercie pour ses encouragements et ses conseils précieux et lui exprime toute ma gratitude pour sa grande bienveillance.

Que MM. Bernard et Paris, Directeurs des Recherches de la Compagnie Péchiney, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je remercie également M. Thiesse, Directeur du Centre de Recherches Péchiney, pour m'avoir permis de travailler en collaboration avec ses ingénieurs : Mme Biais et M. Tertian qui ont réalisé les clichés de rayons X, Mme Cirendini et M. Larnaudie qui se sont chargés des spectres de rayons infrarouges et M. Basquin qui a résolu numériquement les systèmes d'équations différentielles.

Je ne saurais oublier l'appui amical et profond de M. Lavalou avec qui j'ai eu le plaisir de commencer ce travail.

Mon amitié va à tous mes camarades de laboratoire, en particulier à MM. Ambekar et Sekiguchi en qui j'ai trouvé des amis.

J'adresse aussi mes remerciements au Centre de Microanalyse du Laboratoire Municipal pour l'appui technique dont il a bien voulu me faire profiter.

PRÉPARATION ET POLYCONDENSATION DE DIMÈRES DE L'ACIDE AMINO-11 UNDÉCANOIQUE N-MÉTHYLÉ ET N-ÉTHYLÉ SUR LA FONCTION AMIDE (*)

Par BERNARD CHAUVEL

INTRODUCTION

Les polyamides constituent un groupe important parmi les composés macromoléculaires linéaires fournissant des fibres textiles. Cela tient à leurs propriétés remarquables tant mécaniques que physiques ou chimiques : forte résistance à la traction accompagnée d'une certaine élasticité, point de fusion élevé, haute cristallinité, insolubilité. Toutes ces propriétés sont évidemment reliées à la structure moléculaire de ces polymères.

La constitution chimique d'un polyamide, quel que soit son mode de préparation (polycondensation d' ω -aminoacides ou de sels diamines-diacides et polymérisation de lactames), est caractérisée par la présence de fonctions amides — CO — NH — régulièrement disposées dans une longue chaîne méthylénique.

Lorsque les atomes d'oxygène des fonctions amides d'une chaîne se trouvent à la distance 2,8 Å des atomes d'azote des fonctions amides d'une chaîne voisine, l'interaction hydrogène a son intensité

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 28 avril 1961 devant la Commission d'examen.

maximum. Certains facteurs influent sur le nombre possible de ces interactions et sur leurs positions favorables : la masse macromoléculaire, l'espacement des groupes amides pouvant interagir, la substitution de l'hydrogène de l'azote par un radical.

Or G. Champetier et R. Aelion ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ont montré que le point de fusion des polyamides est une fonction linéaire de leur indice d'interaction hydrogène (nombre de fonctions amides pour 100 atomes de la chaîne principale). Cette règle se vérifie, en particulier, de façon satisfaisante, pour les copolyundécanamides N-substitués jusqu'à des taux de N-substitution compris entre 50 et 75 p. 100 faisant disparaître progressivement les interactions hydrogène ⁽³⁾ ⁽⁴⁾. Par conséquent, celles-ci ont leur intensité maximum dans ces copolyamides N-alcoylés. Ceci ne peut s'expliquer que par la présence de séquences amides secondaires et non par une répartition statistique des groupements substituants qui, à cause de leur encombrement stérique, diminueraient l'intensité des interactions hydrogène. L'existence de telles séquences amides secondaires pourrait être vérifiée en préparant des copolyamides dans lesquels les groupements substituants auraient une répartition régulière connue. Dans cette voie, nous avons tenté d'obtenir des copolyundécanamides N-alcoylés une fois sur deux ou copolyundécanamides alternés par polycondensation des dimères de l'acide amino-11 undécanoïque N-substitués sur la fonction amide :



Ces derniers sont préparés par les méthodes habituellement utilisées pour la synthèse des peptides.

Le plan de notre travail comportera alors trois parties :

Dans la première, nous traiterons de la préparation et de la polycondensation des dimères de l'acide amino-11 undécanoïque non substitué, N-méthylé et N-éthylé sur la fonction amide.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude de la cinétique de copolycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque et de ses dérivés N-méthylé, N-éthylé et N-n-propylé.

Enfin la dernière partie aura trait à l'étude des propriétés et de la structure des copolyamides alternés et des copolyamides N-alcoylés à 50 p. 100.

⁽¹⁾ G. CHAMPETIER et R. AELION, *Bull. Soc. Chim. France*, 1948, 683.

⁽²⁾ G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. Chim. France*, 1956, 853.

⁽³⁾ M. LAVALOU, *Ann. Chimie*, à paraître.

⁽⁴⁾ G. CHAMPETIER, M. LAVALOU et J.-P. PIED, *Bull. Soc. Chim. France*, 1958, 708.

PREMIÈRE PARTIE

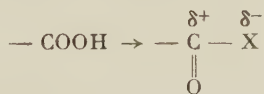
PRÉPARATION DES AMINOACIDES



I. — Généralités.

1° Synthèse des peptides ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾. — La formation d'une liaison peptide est une N-acylation par un reste aminoacide à l'azote d'un deuxième aminoacide. L'azote nucléophile du deuxième composé se lie par son doublet électronique libre au carbone du groupement carboxyle du premier composé. Ce carbone étant peu électrophile surtout dans l'anion du carboxyle stabilisé par mésomérie, tel qu'il existe en solution aqueuse neutre ou à l'état solide dans les α -aminoacides zwitterions, les deux groupements fonctionnels ne peuvent se lier que :

A. — Par activation du carboxyle à l'aide d'un groupement électronégatif (X) qui polarise positivement le carbone qui devient alors électrophile :



Le groupement X peut être un halogène ⁽⁸⁾, un azide ($-\text{N}_3$) ⁽⁹⁾, un reste acide donnant des anhydrides mixtes tels que les restes sulfurique ($-\text{OSO}_3^-$), phosphorique ($-\text{OP}=\text{O}$), carboxylique ($-\text{OC}(\text{R})=\text{O}$). On peut aussi envisager la formation d'anhydrides cycliques tels que les carboxyanhydrides ou corps de Leuchs, des esters ou des thioesters activés, etc.

⁽⁵⁾ E. L. WITTBECKER, R. C. HOUTZ et W. W. WATKINS, *Ind. Eng. Chim.*, 1948, **40**, 875.

⁽⁶⁾ Th. WIELAND, *Angew. Chem.*, 1959, **71**, 417 ; Th. WIELAND, *Symp. Int. Chim. Macromoléculaire*, Wiesbaden, octobre 1959.

⁽⁷⁾ J. S. FRUTON, *Adv. Protein Chemistry*, 1949, **5**, 32 ; M. GOODMAN et G. W. KENNER, *Adv. Protein Chemistry*, 1952, **12**, 471.

⁽⁸⁾ E. FISCHER, *Ber.*, 1905, **38**, 2915 ; 1906, **39**, 350.

⁽⁹⁾ Th. CURTIUS, *Ber.*, 1904, **37**, 1284.

B. — Par activation de l'amine à l'aide d'un groupement Y dont la nature conditionne le mécanisme :



Le groupement Y peut être un reste isocyanate ($O = C = N -$), phosphitamide ($C_6H_4(CO)_2 - P - N =$), phosphorazoïque ($-N = P - N =$), etc.

C. — En utilisant un agent de condensation tel que la N,N'-dicyclohexylcarbodiimide ($C_6H_{11} - N = C = N - C_6H_{11}$).

Pour l'obtention de l'un des premiers termes des produits de condensation (dimère, trimère, tétramère, ...), il faut, en outre, protéger la fonction amine présente dans le peptide ou l'acide aminé acylant par un groupement qui, après la formation de la liaison peptide, peut être enlevé. On utilise, le plus souvent, les restes carbobenzoxyde $C_6H_5CH_2OCO -$, phtaloyle ou phtalyle $C_6H_4(CO)_2 -$, tosylé ou toluènesulfonyle $CH_3C_6H_4SO_2 -$, tritylé ou triphénylméthyle $(C_6H_5)_3C -$, trifluoroacétyle $CF_3CO -$. De même, la fonction carboxyle du peptide ou de l'acide aminé à acyler doit être bloquée. A cet effet, lorsqu'on opère en milieu aqueux le carboxyle est sous forme de sel alcalin, tandis que lorsqu'on opère en milieu anhydre, on prépare un ester méthylique, éthylique ou benzylique que l'on coupe ensuite après formation de la liaison peptide.

2° Synthèse des oligoamides. — Les oligoamides linéaires et cycliques constituent des composés isomoléculaires intermédiaires entre leurs monomères et leurs hauts polymères. Les méthodes de synthèse des peptides ont été étendues à leur préparation. Ils peuvent être obtenus à partir d' ω -aminoacides ou de diamines-diacides, ces derniers pouvant donner naissance à des oligoamides diamines ou diacides ou encore aminoacides.

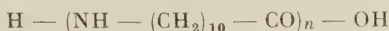
C'est ainsi que furent préparés certains oligoamides de l'acide ϵ -aminocaproïque. Suivant les auteurs, l'acide aminé acylant était le chlorure de l'acide N-phtaloyle-⁽¹⁰⁾, le chlorure de l'acide N-carbobenzoxy-⁽¹¹⁾, l'anhydride mixte de l'acide N-carbobenzoxy- ϵ -aminocaproïque⁽¹²⁾.

⁽¹⁰⁾ G. M. VAN DER WANT et A. J. STAVERMAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1952, **71**, 379 ; G. M. VAN DER WANT, H. PETERS et P. INKLÄAR, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1952, **71**, 1221.

⁽¹¹⁾ H. WEST, *Faserforsch. und Textiltechn.*, 1954, **5**, 145.

⁽¹²⁾ R. DIPPELHOFFER, *Thèse Mayence*, 1953 ; E. REXROTH, *Thèse Heidelberg*, 1955 ; H. ZAHN et coll., *Angew. Chem.*, 1956, **68**, 229 ; H. ZAHN et D. HILDEBRAND, *Ber.*, 1957, **90**, 320.

Les oligoamides de l'acide amino-11 undécanoïque :

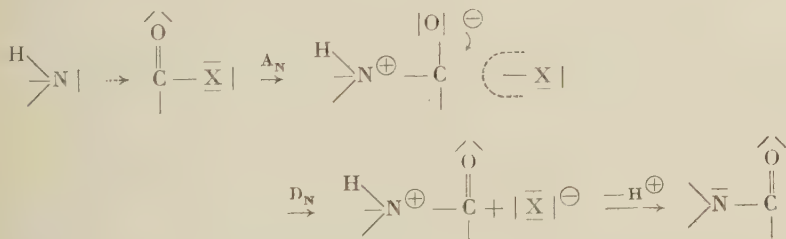


avec $n = 2 - 5$ ont été préparés par H. Zahn et H. Roedel ⁽¹³⁾ en bloquant l'amine par le reste carbobenzoxyde et en utilisant les cinq méthodes suivantes : anhydride mixte, carbodiimide, phosphitamide, phosphorazoïque et isocyanate. M. Rothe ⁽¹⁴⁾ a utilisé également la méthode des anhydrides mixtes et le reste carbobenzoxyde pour obtenir le dimère de l'acide amino-11 undécanoïque.

Le dimère de l'acide γ -aminobutyrique a été obtenu d'une part en utilisant le chlorure de l'acide N-phtaloylé ⁽¹⁵⁾ pour préparer le polybutanamide, celui-ci ne pouvant être obtenu à partir du monomère qui se cyclise au chauffage, et, d'autre part en utilisant l'anhydride mixte de l'acide N-carbobenzoxy- γ -aminobutyrique ⁽¹⁶⁾.

Des dimères de plusieurs α -aminoacides et de l'acide amino-11 undécanoïque ont été également préparés ⁽¹⁷⁾.

En ce qui concerne notre étude, nous avons réalisé la synthèse de dimères à partir, d'une part, du chlorure de l'acide N-phtaloyl-amino-11 undécanoïque et, d'autre part, de l'anhydride mixte de l'ester éthylique de l'acide formique et de l'acide N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoïque. Le mécanisme des réactions mises en jeu dans chacune de ces deux méthodes est une substitution nucléophile ($A_N D_N$) qui comporte une attaque nucléophile (A_N) et un départ nucléofuge (D_N) ⁽¹⁸⁾ :



⁽¹³⁾ H. ROEDEL, *Thèse Aix-la-Chapelle*, 1958 ; H. ROEDEL et H. ZAHN, *J. of Polymer Sci.*, 1959, **430**, 539 ; H. ZAHN et coll., *Symp. Int. Chim. Macromoléculaire*, Wiesbaden, octobre 1959.

⁽¹⁴⁾ M. ROTHE, *Symp. Int. Chim. Macromoléculaire*, Wiesbaden, octobre 1959.

⁽¹⁵⁾ S. MURAHASHI, H. SEKIGUCHI et YUKI, *C. R.*, 1959, 1521 ; H. SEKIGUCHI, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1827.

⁽¹⁶⁾ R. L. EVANS et F. IRREVERRE, *J. Org. Chem.*, 1959, **24**, 863-864.

⁽¹⁷⁾ G. CHAMPETIER et H. GUINOT, *C. R.*, 1959, 1829 ; H. GUINOT, *Ann. Chim.*, 1960, 1105.

⁽¹⁸⁾ J. MATHIEU, *Principes de synthèse organique*, Masson et C^{ie}, éditeurs.

II. — Méthode au chlorure d'acide ⁽⁸⁾.

1^o Principe. — Cette méthode s'apparente à la réaction de Schotten-Baumann, la fonction amine étant protégée par le reste phtaloylé ⁽¹⁹⁾. Cette méthode mise au point par J. C. Sheehan et V. S. Frank ⁽⁷⁾ ⁽²⁰⁾ a été couramment utilisée dans la synthèse des peptides ⁽²¹⁾. Pour les ω -aminoacides, elle a été employée par G. M. Van Der Want ⁽¹⁰⁾, H. Sekiguchi ⁽¹⁶⁾ et G. Champetier et H. Guinot ⁽¹⁷⁾, mais au lieu d'opérer en milieu aqueux, nous avons effectué la N-acylation en milieu éther anhydre, ce qui évite, d'une part, l'ouverture possible du reste phthaloylé en acide amidophthalique par les solutions aqueuses alcalines ⁽²²⁾ et, d'autre part, l'hydrolyse possible du chlorure d'acide qui est le groupement activateur le plus électronégatif, néanmoins la vitesse d'aminolyse est de beaucoup supérieure à la vitesse d'hydrolyse. L'acide N-phthaloyl-amino-11 undécanoïque pouvant se former à partir du chlorure d'acide est extrait à l'aide d'une solution diluée de carbonate de potassium. Pour permettre cette extraction nous avons préalablement estérifié par l'alcool benzylique ⁽¹³⁾ ⁽²³⁾ le carboxyle de l' ω -aminoacide à acyler. Les groupements protecteurs sont ensuite enlevés après la formation de la fonction amide. Tout d'abord, on forme avec le reste phthaloylé un complexe hydrazinique en milieu alcoolique, qui est ensuite éliminé sous forme de phthalhydrazide qui précipite par action de l'acide chlorhydrique ⁽¹⁹⁾ ⁽²⁰⁾ ⁽²¹⁾. En second lieu, l'ester benzylique est coupé en milieu acide acétique anhydre à 60° par le gaz bromhydrique sec ⁽²⁴⁾ et cela sans risque de coupure de la liaison amide formée. Enfin le sel de l'aminoacide obtenu est neutralisé en milieu aqueux par un excès de triéthylamine.

⁽¹⁹⁾ R. RADENHAUSEN, *J. Prakt. Chem.*, 1895, **52**, 446 ; H. R. ING et R. M. F. MANSKE, *J. Chem. Soc.*, 1926, 2348.

⁽²⁰⁾ J. C. SHEEHAN et V. S. FRANK, *J. A. C. S.*, 1949, **71**, 1856.

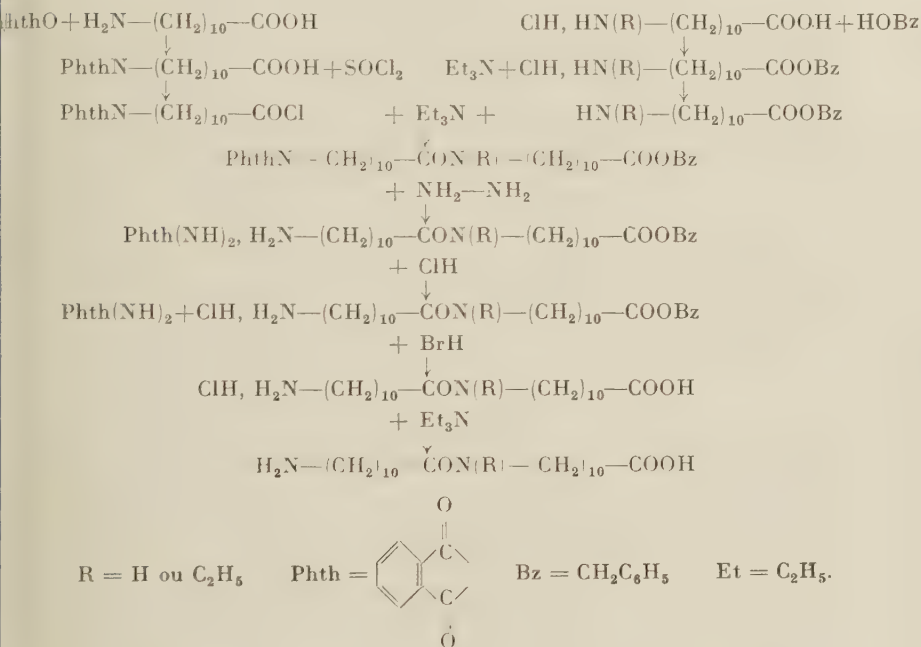
⁽²¹⁾ F. E. KING et coll., *J. Chem. Soc.*, 1957, 873.

⁽²²⁾ Z. B. H. HANSON et R. ILLHARDT, *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.*, 1954, **298**, 210.

⁽²³⁾ H. SACHS et E. BRAND, *J. A. C. S.*, 1955, **75**, 4610.

⁽²⁴⁾ D. B. ISHAI et A. BERGER, *J. Org. Chem.*, 1952, **17**, 1564 ; 1954, **19**, 62.

SCHÉMA DE PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE DES AMINOACIDES DIMÈRES



2° **Produits de départ.** — L'acide amino-11 undécanoïque a été fourni par la Société Organico et la préparation de l'acide N-éthyl-amino-11 undécanoïque a été décrite antérieurement (3).

A. Acide N-phthaloyl-amino-11 undécanoïque (17) :



200 g d'acide amino-11 undécanoïque sont chauffés sous pression réduite avec 150 g d'anhydride phtalique jusqu'à fin de dégagement d'eau. La température atteint alors 180°-190°. Le produit réactionnel est recristallisé deux fois dans l'acétate d'éthyle, séché sous vide sur anhydride phosphorique puis à 80° sous 0,1 mm Hg. Rendement : 245 g (74 p. 100).

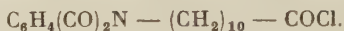
$C_{19}H_{25}O_4N$ (331,3). F : 91° (Kofler).

Le produit sublimé sous 0,01 mm Hg est blanc neige et fond à 92° .

Anal. : Cal. p. 100 : C, 68,9 ; H, 7,5 ; N, 4,23. — Tr. : C, 68,94 ; H, 7,61 ; N, 4,28.

Insoluble dans l'eau, mais soluble dans les solutions aqueuses de bases fortes. A froid, il est soluble dans l'éther, le chloroforme, l'acétone, le chlorure de méthylène, le benzène, le toluène et peu soluble dans l'éthanol, l'acétate d'éthyle, le dioxane.

B. Chlorure de l'acide N-phtaloyl-amino-11 undécanoïque :

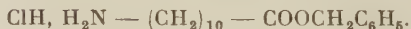


La chloruration se fait à l'abri de l'humidité par addition de 20 g de chlorure de thionyle fraîchement distillé sur huile de lin à 45 g d'acide N-phtaloyl-amino-11 undécanoïque. On termine en chauffant 1 heure à 60° . L'excès de chlorure de thionyle est chassé sous pression réduite puis on recristallise deux fois dans un mélange éther-éther de pétrole (1 : 1) anhydre à -75° (alcool + carboglace). Le chlorure recristallisé est séparé de la solution dans un entonnoir clos refroidi extérieurement. Rendement : 45 g (93 p. 100).

$C_{19}H_{24}O_3NCl$ (349,7). Aiguilles F : $36-37^\circ$.

Insoluble dans l'eau, il est décomposé lentement par l'air humide mais peut être conservé sous vide ou en atmosphère sèche. Il est insoluble dans les hydrocarbures et soluble dans l'éther, le dioxane dans lequel la dissolution est endothermique.

C. Chlorhydrate de l'ester benzylique de l'acide amino-11 undécanoïque ⁽¹³⁾ :



Un courant de gaz chlorhydrique sec est envoyé dans une suspension de 20 g d'acide amino-11 undécanoïque dans 200 ml d'alcool benzylique jusqu'à saturation. On chauffe 2 heures au bain-marie puis on chasse à 60° sous 0,8 mm Hg l'eau formée et la majeure partie de l'alcool benzylique. Par addition d'éther, le chlorhydrate de l'ester précipite. Le produit séché à 80° sous 0,1 mm Hg est recristallisé dans l'alcool puis séché à nouveau.

$C_{18}H_{30}O_2NCl$ (327,9). F : $113^\circ-114^\circ$ (Kofler).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 65,93 ; H, 9,22 ; N, 4,27 ; Cl, 10,82. — Tr. : C, 65,80 ; H, 9,17 ; N, 4,46 ; Cl, 10,89.

Soluble à chaud dans l'eau et l'alcool.

D. Chlorhydrate de l'ester benzylique de l'acide N-éthyl-amino-11 undécanoïque :



La méthode est la même que celle du chlorhydrate de l'ester benzylique de l'acide amino-11 undécanoïque. Rendement : 25 g (80 p. 100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{NCl}$ (355,9). F : 138° (Kofler).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 67,49 ; H, 9,63 ; N, 4,22 ; Cl, 9,96. — Tr. : C, 67,60 ; H, 9,50 ; N, 4,14 ; Cl, 9,70.

Soluble à chaud dans l'eau et l'alcool.

3° Préparation du dimère de l'acide amino-11 undécanoïque. —

A. Ester benzylique de l'acide (N-phtaloyl-amino-11 undécanoyl)-amino-11 undécanoïque :



4,7 g du chlorhydrate de l'ester benzylique de l'acide amino-11 undécanoïque sont mis en suspension dans 30 ml d'éther anhydre additionnés de 4 ml de triéthylamine anhydre. On laisse une demi-heure sous azote et en agitant, puis on verse goutte à goutte 5 g de chlorure de N-phtaloyl-amino-11 undécanoïque dissous dans 8 ml d'éther anhydre en maintenant la température à 0°. Après la fin d'addition, on laisse encore 1 heure sous agitation. Le précipité formé est essoré et redissous dans 2 litres d'alcool chaud puis reprécipité par l'eau. 1 g recristallisé dans 40 ml d'alcool à 95 : aiguilles blanches. Rendement : 6 g (69 p. 100).

$\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_5\text{N}_2$ (604,8). F : 98° (Kofler).

Anal. : Cal. p. 100 : C, 73,47 ; H, 8,67 ; N, 4,63. — Tr. : C, 73,59 ; H, 8,65 ; N, 4,78.

B. Chlorhydrate de l'ester benzylique de l'acide (N-phtaloyl-amino-11 undécanoyl)-amino-11 undécanoïque :



5 g de l'ester benzylique du dimère de l'acide amino-11 undécanoïque N-phtaloylé sont dissous dans 35 ml d'alcool absolu additionnés de 0,6 ml d'hydrazine hydratée. Par chauffage à 60° pendant 1 heure, un corps spongieux blanc, qui est le complexe hydrazinique, précipite. Après refroidissement, on ajoute 6 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 2 N puis on amène à sec. Le résidu est repris

par l'alcool absolu bouillant, on filtre à chaud et à froid le chlorhydrate cristallise. Rendement : 2,1 g (50 p. 100).

$C_{23}H_{31}O_3N_2Cl$ (511,2). F : 149° (Kofler). Littérature : 144°-146°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,14 ; H, 10,06 ; N, 5,48 ; Cl, 6,94. — Tr. : C, 67,61 ; H, 9,95 ; N, 5,94 ; Cl, 6,67.

C. Acide (N-amino-11 undécanoyl)-amino-11 undécanoïque :



2 g du chlorhydrate de l'ester benzylique du dimère de l'acide amino-11 undécanoïque sont dissous dans 15 ml d'acide acétique pur cristallisable qu'on sature en gaz bromhydrique sec et que l'on chauffe à 60° pendant 1 heure en maintenant le courant de gaz bromhydrique. Par addition d'éther, le chlorhydrate précipite. On laisse une nuit au réfrigérateur, puis on essore, sèche sous vide sur anhydride phosphorique.

La déchlorhydratation se fait en phase hétérogène, le chlorhydrate et l'aminoacide étant tous les deux insolubles dans l'eau. On ajoute un excès de triéthylamine, on chauffe et laisse reposer 24 heures avant d'essorer et de sécher sous vide sur anhydride phosphorique. Il est recristallisable dans un mélange alcool-acide acétique (300 : 1).

$C_{22}H_{41}N_2O_3$ (384,58). F : 188°-189° (Kofler). F : 185°5-186°5 (Microscope). Littérature : F : 176°-177°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,7 ; H, 11,53 ; N, 7,28. — Tr. : C, 67,59 ; H, 11,39 ; N, 7,44.

La masse moléculaire du dimère peut être déterminée par dosage de l'un ou l'autre des deux groupements terminaux.

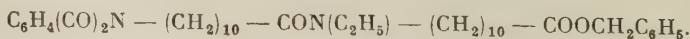
Si v ml est le volume de la solution acide ou basique de titre t en N nécessaire pour neutraliser m g de dimère, la masse moléculaire M est donnée par :

$$M = \frac{1\ 000\ m}{vt}.$$

Dosage conductimétrique dans le mélange phénol-alcool (75-25) par l'acide chlorhydrique.

$m = 0,0518$	$t = 0,1$	$v = 1,35$	$M = 381,5$
$m = 0,0464$	$t = 0,1$	$v = 1,205$	$M = 385$

4° Préparation du dimère N-éthylé. — A. Ester benzylique de l'acide (N-phtaloyl-amino-11 undécanoyl), (N-éthyl)-amino-11 undécanoïque :



5 g du chlorhydrate de l'ester benzylique de l'acide N-éthyl-amino-11

undécanoïque sont dissous dans l'eau tiède additionnée de 2 ml de triéthylamine. L'aminoester est extrait à l'éther et la solution étherée est séchée sur sulfate de sodium anhydre. A cette solution additionnée de 2 ml de triéthylamine et maintenue à 0° est ajoutée goutte à goutte une solution de 5 g de chlorure de N-phthaloyl-amino-11 undécanoïque dans 15 ml d'éther anhydre. Après filtration du précipité de chlorhydrate de triéthylamine, la solution étherée est lavée d'abord avec une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10 p. 100, lavée à l'eau, lavée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique N puis lavée à l'eau. La solution étherée est ensuite séchée sur sulfate de sodium anhydre puis amenée à sec à 60° sous pression réduite. Le résidu est une huile jaune qu'on utilise ainsi pour la débenzylation.

B. Acide (N-phthaloyl-amino-11 undécanoyl), (N-éthyl)-amino-11 undécanoïque :



L'huile précédemment obtenue, dissoute dans 25 ml d'acide acétique pur cristallisable, est saturée de gaz bromhydrique puis chauffée à 60° pendant 1 heure en maintenant le courant de gaz bromhydrique. Après refroidissement, on ajoute de l'eau et extrait le dimère N-phthaloylé à l'éther. La solution étherée lavée 4 fois à l'eau est amenée à sec. Le produit essoré est séché sous vide sur anhydride phosphorique puis sous 0,1 mm Hg à 40°. Le produit est recristallisé dans l'acétate d'éthyle. Rendement : 4,4 g (57 p. 100 par rapport aux monomères).

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_5\text{N}_2$ (542,7). F : 65° (Kofler).

Même caractère de solubilité que l'acide N-phthaloyl-amino-11 undécanoïque.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 70,81 ; H, 9,28. — Tr. : C, 70,85 ; H, 9,37.

C. Chlorhydrate de l'acide (N-amino-11 undécanoyl), (N-éthyl)-amino-11 undécanoïque :



4,2 g du dimère N-phthaloylé dissous dans 35 ml d'alcool absolu additionnés de 0,85 ml d'hydrazine hydratée sont chauffés à 60° pendant 1 heure. Au bout de 1/4 heure le complexe hydrazinique commence à précipiter sous forme d'un corps spongieux blanc qui a souvent l'aspect de languettes. Après refroidissement, le mélange réactionnel additionné de 9 ml d'acide chlorhydrique 2 N est abandonné plusieurs heures. Le phthalhydrazide insoluble est filtré et la solution alcoolique amenée à sec. Le résidu est repris par l'acide

acétique anhydre, la solution filtrée et le chlorhydrate du dimère reprécipité par addition d'éther. Le produit essoré est séché sous vide sur anhydre phosphorique. Rendement : 2 g (72 p. 100).

$C_{24}H_{49}O_3N_2Cl$ (449,1). $F : 68^\circ$ (Kofler).

D. Acide (N-amino-11 undécanoyl), (N-éthyl)-amino-11 undécanoïque :



La solution aqueuse du chlorhydrate de dimère est neutralisée par un léger excès de triéthylamine. Le précipité visqueux formé floccule après avoir séjourné 24 heures à 0° .

$C_{24}H_{48}O_3N_2$ (412,6). $60^\circ < F < 70^\circ$ (Kofler).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 69,85 ; H, 11,72 ; N, 6,79. — Tr. : C, 68,23 ; H, 11,51 ; N, 6,80.

Dosages en milieu alcoolique :

— potentiométrie par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (fig. 1) :

$m = 0,043$ $t = 0,1$ $\nu = 1,06$ $M = 405,6$;

— potentiométrie par une solution alcoolique de soude sous courant d'azote (fig. 2) :

$m = 0,0449$ $t = 0,1$ $\nu = 1,10$ $M = 408,1$.

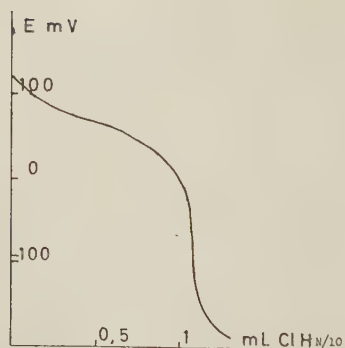


Fig. 1.

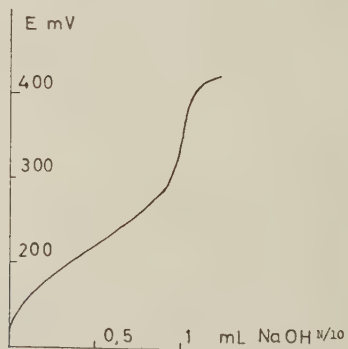


Fig. 2.

4° Discussion. — La dimérisation par application directe de la méthode de J. C. Sheehan et V. S. Frank ⁽²⁰⁾ donne un mélange de monomère et de dimère N-phtaloylés. Aussi pour séparer le mono-

mère du dimère avons-nous bloqué la fonction carboxyle de l'acide N-éthylé, par un reste benzyle. Il est alors facile d'éliminer le monomère par extraction de la solution étherée à l'aide d'une solution aqueuse diluée de carbonate de potassium. Étant donné la réaction secondaire possible d'ouverture du cycle phtaloylé en milieu aqueux alcalin, nous avons utilisé le reste carbobenzoxyde comme groupement protecteur de la fonction amine. Toutefois le chlorure de l'acide N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoïque cristallisant mal est très difficile à isoler, tout comme celui de l'acide ϵ -aminocaproïque ⁽¹¹⁾. Nous avons alors utilisé la méthode à l'anhydride mixte.

III. — Méthode à l'anhydride mixte.

1° Principe. — Cette méthode a été largement employée pour la synthèse des oligoamides ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁶⁾. L'acide aminoacylant protégé par un reste carbobenzoxyde ⁽²⁵⁾ ⁽²⁶⁾ et dissous dans un solvant inerte et anhydre tel que la diméthylformamide est activé par réaction avec le chloroformiate d'éthyle (I) en présence de triéthylamine. Il se forme l'anhydride mixte de l'ester éthylique de l'acide formique et du N-carbobenzoxy-aminoacide (II).

Cette méthode à l'anhydride alcoylcarbonique, mise au point par R. A. Boissonnas ⁽²⁸⁾, présente sur les autres méthodes aux anhydrides mixtes les avantages suivants : avec ces derniers, il faut ajouter une base pour capter l'acide libéré et il est nécessaire d'opérer en milieu tampon car ces anhydrides sont instables en présence de bases aussi bien en milieu organique qu'en milieu aqueux. Par contre, les acides alcoylcarboniques sont trop faibles pour former des sels stables avec la fonction amine et ils se décomposent spontanément (voir le schéma). Il n'est donc pas nécessaire d'ajouter une base et de travailler en milieu tampon.

La détermination de la température est fondamentale pour la formation de l'anhydride. D. Hildebrand ⁽²⁷⁾ donne comme intervalle de températures propices — 5° à 0°. Une élévation de température se traduit par un dégagement de gaz, indice de la décomposition de l'anhydride mixte.

Les groupements protecteurs, carbobenzoxyde et ester benzylique de l'acide amino dimère sont enlevés simultanément par action du gaz bromhydrique sec à 80° en milieu anhydre ⁽²⁴⁾.

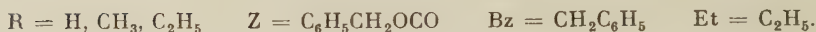
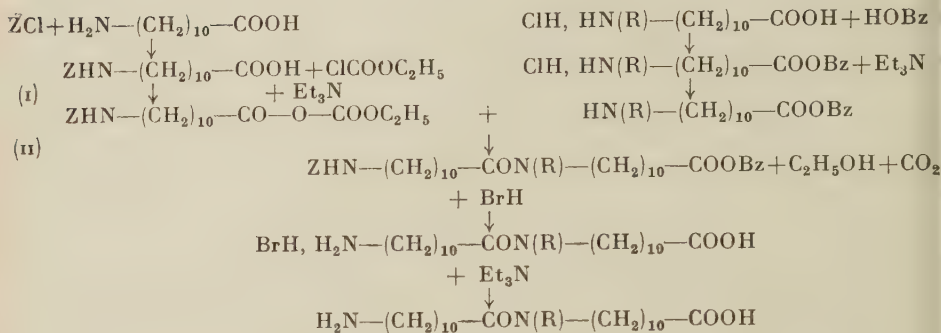
⁽²⁵⁾ M. BERGMANN et L. ZERVAS, *Ber.*, 1932, **65**, 1192.

⁽²⁶⁾ H. E. CARTER, R. C. FRANK et H. W. JOHNSTON, *Org. Synth.*, 1943, **23**, 13.

⁽²⁷⁾ D. HILDEBRAND, *Thèse Heidelberg*, 1957.

⁽²⁸⁾ R. A. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta*, 1951, **34**, 874.

SCHÉMA DE PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE DES AMINOACIDES DIMÈRES



2° Produits de départ. — A. Le chlorure de carbobenzoxyde ou chloroformiate de benzyle provient de la Société Suchardt (Allemagne) et le chloroformiate d'éthyle de la Société Eastman-Kodak (U. S. A.).

B. Acide N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoïque ⁽⁸⁾ ⁽¹³⁾ :



20,16 g d'acide amino-11 undécanoïque sont dissous dans 400 ml d'une solution de potasse 2 N. La solution est refroidie à 0° à l'aide d'un mélange glace-sel. 46 g d'une solution de toluène à 50 p. 100 de chlorure de carbobenzoxyde sont ajoutés goutte à goutte sous forte agitation. L'addition dure 25 minutes. On agite encore 2 heures à température ambiante puis abandonne une nuit le précipité formé. Après acidification par 500 ml d'une solution d'acide chlorhydrique environ normale, le mélange réactionnel, chauffé à 50° afin de dissoudre l'acide amino-11 undécanoïque n'ayant pas réagi, est filtré à chaud. Le précipité est redissous dans 200 ml d'acide acétique tiède puis reprécipité par de l'eau. Le précipité essoré et lavé à l'eau est séché sous vide sur anhydride phosphorique. L'acide N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoïque est recristallisé dans 100 ml de toluène. Le produit séché à 80° sous 0,1 mm Hg fond à 95° (Kofler).

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_4$ (335,43).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,03 ; H, 8,70 ; N, 4,12. — Tr. : C, 67,84 ; H, 8,61 ; N, 4,20.

C. Chlorhydrate de l'ester benzylique de l'acide N-éthyl-amino-11 undécanoïque :



La préparation est décrite dans II, 2°.

3° Préparation du dimère de l'acide amino-11 undécanoïque. —

A. Acide (N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoyl)-amino-11 undécanoïque (13) :



13,4 g (40 mM) d'acide N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoïque sont dissous dans 180 ml de diméthylformamide anhydre. On ajoute 5,6 ml (40 mM) de triéthylamine et refroidit à -5° à l'aide d'un mélange glace-sel. On verse lentement goutte à goutte sous agitation 5 ml (40 mM) de chloroformiate d'éthyle. Le chlorhydrate de triéthylamine précipite. 5 minutes après la fin d'addition du chloroformiate d'éthyle et en maintenant constamment la température à -5° , on ajoute goutte à goutte 8 g (40 mM) d'acide amino-11 undécanoïque dissous dans 56 ml de KOH N à 30° - 40° . Lorsque l'addition est finie, on laisse sous agitation pendant 2 heures à température ambiante puis abandonne une nuit. Le précipité est essoré, séché, dissous dans l'acide acétique et reprécipité par l'eau. Une fois séché, il est recristallisé dans 240 ml d'un mélange acétate d'éthyle-alcool (15 : 1). Rendement : 12,2 g (59 p. 100).

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_5$ (518,7). F : 125° - 126° (Kofler).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 69,46 ; H, 9,71 ; N, 5,48. — Tr. : C, 69,32 ; H, 9,52 ; N, 5,65.

B. Acide (N-amino-11 undécanoyl)-amino-11 undécanoïque :



Le mode opératoire est celui qui est décrit dans la méthode au chlorure d'acide : II, 3°, C.

Nous avons employé 8 g de $\text{Z}(\text{NH} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{CO}_2)_2\text{OH}$. Le dimère a été recristallisé dans un mélange éthanol-acide acétique (300 : 1) puis séché à 80° sous 0,1 mm Hg. Rendement : 5,5 g (93 p. 100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_3$ (384,58). F : 182° - 184° (Kofler).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,7 ; H, 11,53 ; N, 7,28. — Tr. : C, 68,10 ; H, 11,46 ; N, 7,19.

4° Préparation du dimère N-éthylé de l'acide amino-11 undécanoïque. — A. Ester benzylique de l'acide (N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoyl), (N-éthyl)-amino-11 undécanoïque :



3,350 g (10 mM) d'acide N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoïque sont dissous dans 45 ml de diméthylformamide. On ajoute 1,4 ml (10 mM) de triéthylamine et la solution est refroidie à -5° à l'aide d'un mélange glace-sel. 1,25 ml (10 mM) de chloroformiate d'éthyle sont ajoutés lentement sous agitation. En maintenant constamment la température au-dessous de 0° , une solution étherée de 3,6 g (10 mM) d'ester benzylique de l'acide N-éthyl-amino-11 undécanoïque sont ajoutés goutte à goutte puis on amène à température ambiante et abandonne la solution une nuit. L'éther est chassé sous vide puis par refroidissement de la solution dans un mélange alcool-carboglace (-70°), on obtient un précipité qui lavé et séché fond à 95° . Après decarbobenzoxylation et neutralisation, on obtient une substance fondant à 186° identifiable à l'acide amino-11 undécanoïque. Le produit isolé par refroidissement à -70° est donc l'acide N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoïque qui n'a pas été transformé.

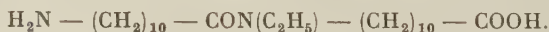
La solution de diméthylformamide est alors additionnée d'eau. Le précipité formé est extrait à l'éther. La solution étherée est lavée successivement par une solution de soude N, par de l'eau, par une solution d'acide chlorhydrique N et, à nouveau, par de l'eau. On sèche sur sulfate de sodium anhydre, puis chasse l'éther. On obtient une huile incolore.

A'. Ester benzylique de l'acide (N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoïl) (N-méthyl) amino-11 undécanoïque :



Même mode opératoire que ci-dessus. La solution étherée amenée à sec donne un solide blanc fondant au-dessous de 40° .

B. Acide (N-amino-11 undécanoïl), (N-éthyl)-amino-11 undécanoïque :



Le mode opératoire est celui qui est décrit dans la méthode au chlorure d'acide : II, 3° , C. Le précipité isolé est recristallisé dans un mélange eau-alcool (1 : 1). Rendement global : A et B : 13 p. 100 (0,550 g).

$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{N}_2$ (412,6). F : 68° - 70° (Kofler).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 69,85 ; H, 11,73 ; N, 6,79. — Tr. : C, 67,61 ; H, 11,45 ; N, 7,31.

Dosage en milieu alcoolique :

— Conductimétrie par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique :

$$m = 0,0411 \quad t = 0,1 \quad \nu = 1 \quad M = 411.$$

— Potentiométrie par une solution alcoolique de soude sous courant d'azote :

$$m = 0,0384 \quad t = 0,0946 \quad \nu = 0,985 \quad M = 412.$$

B'. Acide (N-amino-11 undécanoyl), (N-méthyl)-amino-11 undécanoïque :



Même mode opératoire que ci-dessus. Le précipité isolé est reprecipité par l'eau de sa solution alcoolique. Rendement global A' et B' : 36 p. 100 (2,9 g).

$\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{N}_2$ (398,6). F : 112°-113° (Kofler).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 69,30 ; H, 11,63 ; N, 7,03. — Tr. : C, 69,45 ; H, 11,50 ; N, 7,45.

Dosage en milieu alcoolique :

— Potentiométrie par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (fig. 3).

$$m = 0,040 \quad t = 0,1 \quad \nu = 1 \quad M = 400.$$

— Potentiométrie par une solution alcoolique de soude sous courant d'azote (fig. 4).

$$m = 0,041 \quad t = 0,101 \quad \nu = 1,015 \quad M = 400.$$

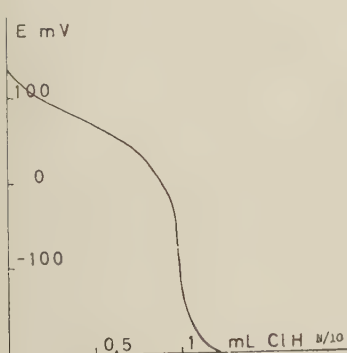


Fig. 3.

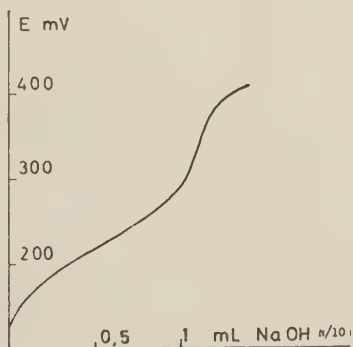
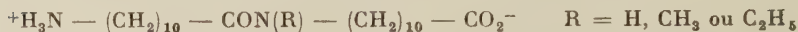


Fig. 4

IV. — Structure des dimères.

Il est maintenant bien établi que les aminoacides aliphatiques existent sous forme ionique (« Zwitterion ») ⁽³⁾ ⁽²⁴⁾ ⁽³⁰⁾ et ceci quel que soit le nombre d'atomes de carbone séparant les fonctions amine et carboxyle ⁽³⁰⁾ ⁽³¹⁾ ⁽³²⁾. Ce caractère ionique se retrouve dans les premiers termes des oligoamides d' ω -aminoacides ⁽¹³⁾ ⁽²⁷⁾. Nous avons ainsi vérifié après H. Roedel que le dimère de l'acide amino-11 undécanoïque est sous forme ionique et nous avons mis en évidence la structure « Zwitterion » de ses dérivés N-méthylé et N-éthylé à la fonction amide :



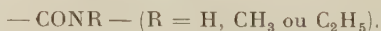
La caractérisation des groupements ioniques a été faite sur les aminoacides solides par spectrographie d'absorption dans l'infrarouge et en solution par l'étude des courbes de neutralisation.

1° Spectrographie d'absorption dans l'infra-rouge. — Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer à double faisceau équipé d'un prisme de chlorure de sodium, les produits étudiés étant dispersés à l'état pulvérulent dans des pastilles de bromure de potassium. Les spectres des dimères N-éthylés obtenus par chacune des deux méthodes de préparation sont identiques. Pour l'attribution des bandes, nous avons comparé les spectres des monomères, des dimères et de certains de leurs dérivés.

A. Vibrations dues aux méthylènes —CH₂. — Vers :

- 2 900 cm⁻¹ F vibration de valence asymétrique de CH.
- 2 850 cm⁻¹ F vibration de valence symétrique de CH.
- 1 470 cm⁻¹ M vibration de déformation de CH.
- 720 cm⁻¹ vibration du squelette hydrocarboné.

B. Vibrations dues aux fonctions amides :



- | | | |
|---|---|---|
| 3 300 cm ⁻¹ M
3 080 cm ⁻¹ Ep | { | vibration de valence du NH lié par interaction
hydrogène dans la forme trans de la fonction
— CONH —. |
|---|---|---|

⁽²⁹⁾ J. T. EDSALL et M. BLANCHARD, *J. A. C. S.*, 1953, **55**, 2337 ; J. T. EDSALL, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 1 ; 1937, **5**, 508.

⁽³⁰⁾ J. DESPAS, J. KHALADJI et R. VERGOZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1953, 1105.

⁽³¹⁾ H. LENORMANT, *J. Chim. Phys.*, 1946, **43**, 327 ; 1952, **49**, 635.

⁽³²⁾ T. GAUMANN et H. M. GUNTARD, *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 53.

Selon O. Cannon ⁽³³⁾, l'épaulement à 3 080 cm^{-1} serait une harmonique de la bande amide II qui, en général, se trouve à 1 540 cm^{-1} (2 $\times$ amide II).

Ces deux absorptions disparaissent naturellement dans les dimères N-substitués.

1 635 cm^{-1} F : vibration de valence du CO (amide I) ; elle se trouve à 1 635 cm^{-1} dans le dimère N-méthylé.

Entre 1 545 et 1 565 cm^{-1} : large bande moyenne dans le dimère de l'acide amino-11 undécanoïque et son dérivé N-éthylé. Également une large bande dans le dimère N-méthylé dont le sommet est à 1 530.

Cette absorption est attribuable à la bande amide II qui, selon S. Mizushima et autres ⁽³⁴⁾, serait due à une couplage pour 60 p. 100 de la vibration de déformation du NH et 40 p. 100 de la vibration de valence du CN.

Nous n'expliquons pas cette bande dans les dimères N-substitués à moins qu'elle soit attribuable à l'ensemble de la fonction amide qu'elle soit secondaire ou tertiaire ?

TABLEAU I

Spectrographie d'absorption dans l'infrarouge des dimères.

Vibrations de		H ₂ N — (CH ₂) ₁₀ CO ₂ H	H ₂ N(CH ₂) ₁₀ CONR(CH ₂) ₁₀ CO ₂ H		
			R = H	R = CH ₃	R = C ₂ H ₅
Valence	NH ₃ ⁺	3 100 M			
Valence	NH		3 300 M 3 080 Ep		
Valence {	asymétrique	CH	2 920 F	2 895 F	2 920 F
	symétrique		2 850 F	2 820 F	2 855 F
Zwitterion	NH ₃ ⁺	2 130 f	2 140 f	2 120 f	2 150 f
Valence (Amide I)	CO		1 640 F	1 625 F	1 635 F
Déformation {	aminoacide I	NH ₃ ⁺	1 640 F		
	aminoacide II		1 505 F		
Déformation	CH	1 470 M	1 470 M	1 465 M	1 465 M
Valence symétrique	COO ⁻	1 395 F	1 395 F	1 395 M	1 390 M
Déformation de squelette	CH ₂	724 f	720 f	720 f	715 f
F = Forte . M = Moyenne f = Faible Ep = Epaulement					

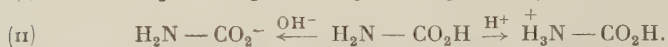
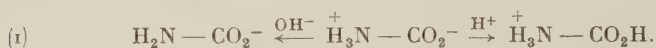
⁽³³⁾ O. CANNON, *Spectrochimica Acta*, 1960, 302.

⁽³⁴⁾ T. MIYAZAWA, T. SHIMANOCHI et S. MIZUSHIMA, *J. Chem. Phys.*, 1958, 29, 611.

C. Vibrations dues aux extrémités ionisées.

Toute l'absorption entre 2 800 et 1 800 cm^{-1} est attribuée à NH_3^+ , en particulier la large bande vers 2 140 cm^{-1} . A 1 390 cm^{-1} se place la vibration de valence symétrique du COO^- . Quant à l'épaule à 1 540 cm^{-1} dans l'acide amino-11 undécanoïque, que l'on attribue à la vibration de valence asymétrique du COO^- , nous n'avons pas pu la mettre en évidence dans aucun de nos trois dimères à cause de la large absorption entre 1 545 et 1 565 cm^{-1} . Dans le dimère non substitué, H. Roedel ⁽¹³⁾ le détermine à 1 542 cm^{-1} .

2° Courbes de neutralisation. — Suivant la forme de l'acide en solution, l'addition d'ions H^+ ou OH^- se traduira par l'une des réactions suivantes :



Bien que les formes finales soient les mêmes, les paliers des courbes de neutralisation sont différents. Dans (I) les tampons sont respectivement $\text{NH}_3^+/\text{NH}_2$ et $\text{CO}_2^-/\text{CO}_2\text{H}$ tandis que dans (II) les tampons sont inversés.

En effectuant les dosages en milieu éthanol absolu avec le dispositif de mesure suivant : potentiométrie (Radiometer 22), électrode de verre (Radiometer G. 202 B), électrode au calomel, M. Lavallou ⁽³⁾ a montré, en comparant avec des systèmes connus, que les N-dérivés aliphatiques de l'acide amino-11 undécanoïque étaient sous forme ionique. Les valeurs moyennes des paliers sont à 217 mV pour $\text{H}_2\text{NR}/\text{HNR}$ et 42 mV pour $\text{CO}_2^-/\text{CO}_2\text{H}$. Par suite du mauvais fonctionnement de l'électrode de verre en milieu anhydre, le potentiel des paliers n'est connu qu'à 20 mV près. Bien qu'opérant sur des concentrations différentes (0,1 millinormalité dans 50 ml d'alcool absolu), les valeurs des paliers des courbes de neutralisation des dimères N-substitués sur la fonction amide sont du même ordre de grandeur que pour les acides « Zwitterions ».

TABLEAU II

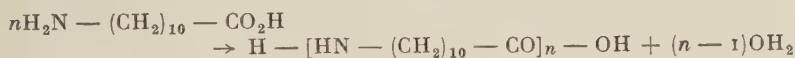
Potentiels des mélanges tampons des dimères.

Neutralisation par.	NMe (fig. 3 et 4)	NEt (fig. 1 et 2)
OH^-	215 mV	225 mV
H^+	75 mV	70 mV

Les résultats de la spectrographie d'absorption dans l'infrarouge ainsi que ceux des courbes de neutralisation conduisent à penser que les dimères de l'acide amino-11 undécanoïque N-substitués ou non sur la fonction amide présentent surtout la structure ionique à l'état solide ou en solution alcoolique. Cette structure conduit à des clichés de rayons X riches en raies.

V. — Polycondensation des dimères de l'acide amino-11 undécanoïque N-méthylé et N-éthylé.

1° **Théorie.** — L'étude de la polycondensation en masse de l'acide amino-11 undécanoïque a été effectuée par R. Aelion ⁽³⁵⁾. Chauffé dans un courant d'azote au-dessus de son point de fusion, il se polycondense avec élimination d'eau suivant l'équation :



En appelant N_0 le nombre d'extrémités basiques ou acides par unité de volume avant la réaction et N le nombre de ces mêmes extrémités au temps t , le degré d'avancement de la réaction, p , est égal au rapport du nombre d'extrémités ayant réagi au nombre initial d'extrémités :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

et le degré de polycondensation moyen en nombre, $\overline{\text{DPn}}$, est le rapport du nombre total de motifs (ou nombre initial d'extrémités) au nombre de molécules (ou nombre d'extrémités au temps t) :

$$\overline{\text{DPn}} = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 - p}.$$

Il s'ensuit que pour obtenir un degré de polycondensation moyen élevé, il est nécessaire que le degré d'avancement de la réaction soit très proche de 1, ce qui nécessite des réactifs très purs et une réaction prolongée.

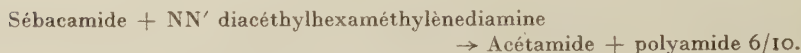
A la réaction de polyamidification se superposent d'autres réac-

(35) R. AELION, *Ann. Chim.*, 1948, 3, 5.

tions secondaires. Déjà, R. Aelion avait observé qu'au bout d'un certain temps les chaînes macromoléculaires cessent de croître : l'auteur avait supposé qu'il y a en compétition avec la réaction de polyamidification une réaction d'hydrolyse des fonctions amides limitant à une valeur définie la longueur moyenne des chaînes.

V. V. Korshak et T. M. Frunze ⁽³⁶⁾ ⁽³⁷⁾ ainsi que C. W. Ayers ⁽³⁸⁾ ont montré qu'on n'obtient pas des copolyamides séquencés mais des copolyamides statistiques lorsqu'on chauffait au-dessus du point de fusion un mélange de deux ou trois oligomères de types différents.

L. F. Beste et R. C. Houtz ⁽³⁹⁾ ont étudié cette réaction de transamidification en préparant un polyamide 6/10 par action de sébacamide sur la diacétylhexaméthylène-diamine :



La transamidification commence à 180°. Il ne s'agit pas d'un phénomène négligeable en première approximation puisqu'après 1/2 heure de polycondensation à 283° de Nylon 6/6, 42 p. 100, des fonctions amides ont participé à cette réaction. Toutefois, la transformation des amides substituées est beaucoup plus lente : par exemple, la vitesse est divisée par 60 lorsque la diacétylhexaméthylène-diamine porte sur les deux atomes d'azote un radical isobutyle supplémentaire.

Plusieurs auteurs ⁽⁴⁰⁾ ⁽⁴¹⁾ ont démontré qu'à cette réaction de transamidification devaient se superposer des réactions de branchement et de pontage.

Au cours de la polycondensation en masse, la liaison amide des dimères résultant de la condensation de l'acide amino-11 undécanoïque et des dérivés N-substitués risque donc d'être détruite si la température est trop élevée. Nous avons donc choisi la température de 183° (phénol bouillant) pour réaliser leur polycondensation parce que la réaction de transamidification doit être alors, selon

⁽³⁶⁾ V. V. KORSHAK et T. M. FRUNZE, *Doklady Akad. Nauk (S.S.S.R.)*, 1954, **97**, 675.

⁽³⁷⁾ V. V. KORSHAK et T. M. FRUNZE, *Izvest. Akad. Nauk (S.S.S.R.)*, *Otdel. Khim. Nauk*, 1955, 563.

⁽³⁸⁾ C. W. AYERS, *J. Appl. Chim. (London)*, 1954, **4**, 444.

⁽³⁹⁾ L. F. BESTE et R. C. HOUTZ, *J. Polymer Sci.*, 1952, **8**, 395.

⁽⁴⁰⁾ C. LAMBLING, *Thèse Paris*, 1958.

⁽⁴¹⁾ S. R. RAFIKOV, *Symp. Int. Chim. Macromoléculaire*, Wiesbaden, octobre 1959.

Beste et Houtz, encore très réduite, alors que la vitesse de polycondensation est déjà notable. De plus, si l'on remarque que seuls les réarrangements des amides tertiaires avec les amides secondaires ou les extrémités amines perturbent l'alternance de la substitution des fonctions amides, ceux-ci sont beaucoup moins probables à 183° que les réarrangements entre amides secondaires, à cause de l'encombrement stérique des substituants alcoyles qui réduisent la vitesse de transamidification, ce que nous justifierons *a posteriori*.

2° Préparation des polyamides alternés. — Afin d'étudier les propriétés physiques et mécaniques des copolyundécanamides alternés, nous avons essayé d'obtenir des masses moléculaires aussi élevées que possible tout en réalisant la réaction à 183°. Pour cela, nous avons opéré sous vide pour éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation, le milieu réactionnel devenant vite très visqueux. Les polycondensations ont été effectuées dans une jaquette précédemment décrite (3), thermostatée par reflux de phénol bouillant ; elles ont duré 16 heures.

Dans le tableau ci-après, nous avons rassemblé les valeurs de certaines grandeurs physiques relatives aux copolyundécanamides alternés que nous comparons à celles des copolyundécanamides correspondants, obtenus à partir des mélanges équimoléculaires, au polyundécanamide lui-même et à son dérivé totalement N-éthylé.

La masse moléculaire moyenne en nombre a été déterminée par dosage des groupements terminaux (42), méthode déjà utilisée pour le polyundécanamide (43).

0,5 g de polyamide sont dissous dans 50 ml d'un mélange phénol-alcool (50 p. 100-50 p. 100). Avant titrage, 15 ml d'eau bidistillée sont ajoutés. La neutralisation des extrémités basiques est suivie à l'aide d'un conductimètre Philips G.M. 4249 muni d'une cellule de mesure Philips G.M. 4221. La fonction $1/R = f$ (ml de ClH N/10 versés) dans laquelle R est la résistance de la solution, est représentée par deux droites dont l'intersection donne le point équivalent. Soit v ml le volume de la solution acide de titre t en normalité pour un prélèvement de masse m g. La masse macromoléculaire moyenne en nombre est donnée par :

$$\bar{M}_n = \frac{1\,000\,m}{vt}.$$

(42) J. E. WALTZ et G. B. TAYLOR, *Anal. Chem.*, 1957, **7**, 448.

(43) G. CHAMPETIER et R. VERGOZ, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1950, **69**, 85.

Les mesures de viscosité sont effectuées à l'aide d'un viscosimètre à écoulement type Baumé placé dans un bain réglé à 25 ± 0.02 . Nous avons opéré dans le *m*-crésol pour des concentrations comprises entre 0,25 g et 0,50 g/100 ml. Le logarithme de la viscosité réduite est une fonction linéaire de la concentration. Par extrapolation à concentration nulle, on atteint la viscosité intrinsèque $[\eta]$.

TABLEAU III

	$\overline{Mn}$	$[\eta]$	F°	Solubilité dans EtOH	
				Froid	Chaud
Copolyamide alterné NMe	7 900	0,57	110	i	s
Copolyamide alterné NEt	9 500	0,66	46	a.s	s
Copolyamide NMe à 50 p. 100	7 100	0,48	128	i	s
Copolyamide NEt à 50 p. 100	9 900	0,66	126	p.s	s
Polyundécanamide	8 300	0,50	186	i	i
Poly NEt undécanamide	7 000	0,38	— 30, — 20	s	s
i = insoluble p.s = peu soluble a.s = assez soluble s = soluble					

La température de fusion a été repérée sur des échantillons de fils étirés d'un diamètre inférieur au 1/10 mm et d'une longueur de l'ordre du millimètre par la méthode de disparition de la biréfringence cristalline du polymère en cours de fusion au microscope polarisant, sauf pour le polyundécanamide N-éthylé mesuré par dilatométrie ⁽³⁾. La solubilité dans l'alcool est également donnée.

Du tableau V, il ressort que les masses moléculaires des copolyamides alternés sont peu élevées malgré le temps de chauffage et l'emploi du vide. Ceci laisserait penser que les dimères contiennent une impureté monofonctionnelle qui bloque la polycondensation. Les valeurs des points de fusion seront discutées simultanément avec les propriétés mécaniques dans la dernière partie.

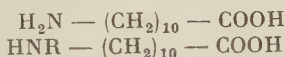
DEUXIÈME PARTIE

CINÉTIQUE DE LA COPOLYCONDENSATION DE L'ACIDE AMINO-11 UNDÉCANOÏQUE ET DE SES DÉRIVÉS N-MÉTHYLÉ, N-ÉTHYLÉ ET N-*n*-PROPYLÉ

I. — Théorie.

La théorie de la copolycondensation de deux ω -aminoacides de réactivités différentes, l'un possédant une fonction amine primaire, l'autre une fonction amine secondaire, a été faite dans le cas d'une réaction du deuxième ordre ⁽³⁾.

Soient deux ω -aminoacides :



et N_1 et N_2 les nombres de groupements NH_2 et NHR par unité de volume, à l'instant t . En supposant que ceux-ci réagissent indifféremment sur les fonctions carboxyles de l'un ou l'autre monomère, les vitesses de disparition des extrémités de chaque type sont données par les expressions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} -dN_1/dt = k_1 N_1 (N_1 + N_2) \\ -dN_2/dt = k_2 N_2 (N_1 + N_2) \end{array} \right.$$

Tous calculs faits, on aboutit à un système d'équations différentielle de la forme :

$$kdt = \frac{du}{1 + au^m}$$

avec :

$$\begin{array}{ll} k = k_1 \quad \text{ou} \quad k_2 & u = 1/N_1 \quad \text{ou} \quad 1/N_2 \\ m = 1 - k_2/k_1 & \text{ou} \quad 1 - k_1/k_2 \\ a = N_{20} N_{10}^{k_1/k_2} & \text{ou} \quad N_{10} N_{20}^{k_2/k_1} \end{array}$$

N_{10} et N_{20} étant le nombre de groupements de chaque espèce par unité de volume avant réaction.

Les solutions de ce système ne sont pas calculables sauf pour

$k_1 = k_2$, où l'on retrouve l'expression de R. Inoue ⁽⁴⁴⁾ et pour $k_1 \gg k_2$ où tout se passe comme si l'une des réactions n'avait pas lieu, le composé 2 jouant le rôle de limiteur de chaîne.

Cependant si le système d'équations différentielles obtenu n'est pas intégrable analytiquement, il peut être résolu numériquement en utilisant une méthode d'approximation. La méthode utilisée ici est celle de Runge-Kutta qui identifie la fonction cherchée, à savoir N_1 ou N_2 , à son développement en série de Taylor, mais en n'utilisant que des opérations de multiplication et d'addition. Ces opérations ont été effectuées sur le calculateur électronique Γ AET.

Trois cas théoriques ont été envisagés :

1° Les extrémités amines disparaissent suivant une réaction du deuxième ordre :

$$\begin{cases} -dN_1/dt = k_1 N_1 (N_1 + N_2) \\ -dN_2/dt = k_2 N_2 (N_1 + N_2) \end{cases}$$

2° Les extrémités amines disparaissent suivant une réaction du troisième ordre, les extrémités acides catalysant les deux réactions :

$$\begin{cases} -dN_1/dt = k_1 N_1 (N_1 + N_2)^2 \\ -dN_2/dt = k_2 N_2 (N_1 + N_2)^2 \end{cases}$$

3° Les extrémités amines primaires disparaissent suivant une réaction du deuxième ordre, tandis que les extrémités amines secondaires disparaissent suivant une réaction du troisième ordre :

$$\begin{cases} -dN_1/dt = k_1 N_1 (N_1 + N_2) \\ -dN_2/dt = k_2 N_2 (N_1 + N_2)^2 \end{cases} \quad (\text{fig. 11 et 12})$$

Il est permis de penser que ce cas représente le mieux la réalité puisque R. Vergoz ⁽⁴⁵⁾ a établi que l'acide amino-11 undécanoïque se polycondensait en suivant l'ordre 2 alors que pour les N-dérivés de ce même aminoacide M. Lavalou ⁽³⁾ a montré que la réaction était d'ordre 3.

Pour la résolution numérique, les valeurs suivantes ont été attribuées : $N_{10} + N_{20} = 1$. Le rapport des constantes de vitesse estimé graphiquement pour l'acide amino-11 undécanoïque et son dérivé N-méthylé est $k_1/k_2 = 4$ et pour les dérivés N-éthylé et N-*n*-propylé $k_1/k_2 = 10$. Quel que soit le N-dérivé, k_2 est égal à 1. Ainsi pour que les courbes théoriques et les courbes expérimentales des homopolymides coïncident, il faut effectuer une dilatation normale de base $\overline{DPn} = 1$ qui est alors appliquée au réseau des courbes théoriques.

⁽⁴⁴⁾ R. INOUE, *Rep. Osaka Industr. Research Inst.*, 1953, **301**, 1.

⁽⁴⁵⁾ R. VERGOZ, *Ann. Chim.*, 1953, **8**, 101.

II. — Méthode expérimentale.

1° Principe. — Les monomères sont purifiés par sublimation et copolycondensés dans une jaquette précédemment décrite⁽³⁾, thermostatée par reflux de benzoate d'éthyle (212°-213°). Le tube à polycondenser est purgé de l'air atmosphérique par trois mises sous vide et balayage d'azote successifs ; le courant d'azote est maintenu au bulle à bulle, pendant toute la durée de la réaction.

Le degré de polycondensation moyen en nombre est déterminé par dosage des groupements terminaux⁽⁴²⁾, méthode utilisée pour le polyundécamide⁽⁴³⁾.

0,2 à 1 g de copolyamide sont dissous dans 50 ml d'un mélange phénol-alcool (80 p. 100-20 p. 100). Avant le dosage, 10 à 15 ml d'eau bidistillée sont ajoutés. La neutralisation des extrémités basiques est suivie à l'aide d'un conductimètre Philips G.M. 4249 muni de la cellule de mesure Philips G.M. 4221. La fonction $1/R = f$ (ml de $\text{ClHN}/10$ ajoutés), dans laquelle R est la résistance de la solution, est représentée pratiquement par deux droites (fig. 9) dont l'intersection donne le point équivalent. Soit v ml le volume de la solution acide de titre t , en normalité, pour un prélèvement de masse m g. La masse macromoléculaire moyenne en nombre est :

$$\overline{Mn} = \frac{1\,000\,m}{vt} \quad \text{d'où} \quad \overline{DPn} = \frac{\overline{Mn} - 18}{M - 18}.$$

M étant la masse moléculaire du monomère. Pour les copolyamides, nous avons choisi comme masse moléculaire :

$$\alpha M_{A11} + (1 - \alpha) M_{N\text{-dérivé}},$$

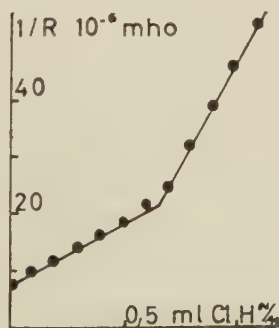
α et $1 - \alpha$ étant les proportions pondérales respectivement de l'acide amino-11 undécanoïque et du N-dérivé pour 1 g du mélange.

Fig. 9. — Dosage conductimétrique d'un copoly-undécanamide N-*n*-propylé à 10 p. 100 dans le mélange phénol-alcool (75 p. 100-25 p. 100).

18 heures de polycondensation à 210°.

$$m = 0,829 \text{ g.}$$

$$\overline{DPn} = 65.$$



2° **Résultats.** — Nous avons copolycondensé l'acide amino-11 undécanoïque avec :

a) Son dérivé N-méthylé :	$\alpha = 0,8$	$\alpha = 0,7$	(fig. 10)
b) Son dérivé N-éthylé :	$\alpha = 0,9$	$\alpha = 0,8$	$\alpha = 0,1$ (fig. 13)
c) Son dérivé N-n propylé :	$\alpha = 0,9$	$\alpha = 0,8$	(fig. 14)

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV et les courbes $\overline{DPn} = f(t)$ représentées avec celles des homopolyamides.

La précision des mesures dépend d'une part de l'erreur sur le dosage, d'autre part de l'erreur provenant de la non-reproductibilité des conditions opératoires de la polycondensation :

— pour la première, elle est donnée pratiquement par l'erreur sur v , celles sur m et t étant négligeables ; $\frac{\Delta v}{v} \leq 3$ p. 100 dans les plus mauvaises conditions ;

— pour la seconde, il semble que ce soit la préparation des tubes à polycondenser dans un même état de propreté qui influe surtout sur le $\overline{DPn}$. En répétant les mesures sur un même lot de monomères bien homogène, on est amené à admettre 10 p. 100 comme limite supérieure de l'erreur relative sur le $\overline{DPn}$.

Avec les dérivés N-éthylé et N-n-propylé, il y a pour les mélanges riches en acide amino-11 undécanoïque une croissance rapide du $\overline{DPn}$ au tout début de la polycondensation suivi d'un fort fléchissement de la courbe qui est ensuite le mieux représentée par une droite. Par contre, pour les mélanges riches en N-dérivé, la courbe est très légèrement au-dessus de celle du polyundécanamide N-substitué et lui est parallèle (fig. 12 et 14).

L'allure de la courbe est un peu différente avec le dérivé N-méthylé, au début de la réaction il y a une nette croissance du $\overline{DPn}$ qui est relativement moins rapide mais qui est plus longue. Ensuite, il y a également un fléchissement de la courbe mais moins marquée et dont la pente se rapproche de celle du polyundécanamide (fig. 10).

3° **Discussion.** — La comparaison des courbes théoriques et des courbes expérimentales montre que le troisième cas interprète le mieux l'ensemble des résultats.

Pour les copolyamides N-méthylés, la similitude est assez complète, on peut donc affirmer que les copolyundécanamides N-méthylés ont une structure plutôt statistique, ce qui est assez naturel étant donné la faible différence de réactivité des deux monomères.

En ce qui concerne les dérivés N-éthylé et N-n-propylé, la copolycondensation se fait en deux étapes. Pendant la première qui correspond à la disparition des extrémités amines primaires, la croissance du $\overline{DPn}$ est rapide. Pour cette première partie, les courbes

sont identiques bien que dans le cas théorique et pour $\alpha = 0,9$ la croissance soit plus longue. Dans la deuxième étape représentant la disparition des amines secondaires, il faut considérer deux cas : les mélanges riches en acide amino-11 undécanoïque et les mélanges pauvres. Pour les premiers, nous avons une droite donc un ordre de réaction en fonction du temps égal à deux et, pour les seconds,

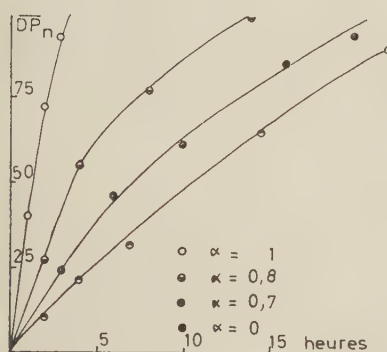


Fig. 10.

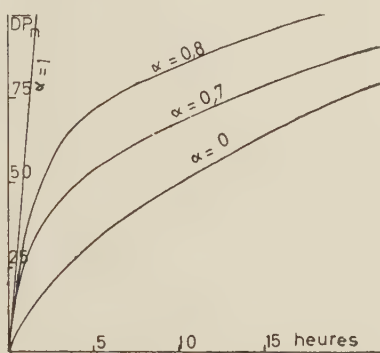


Fig. 11.

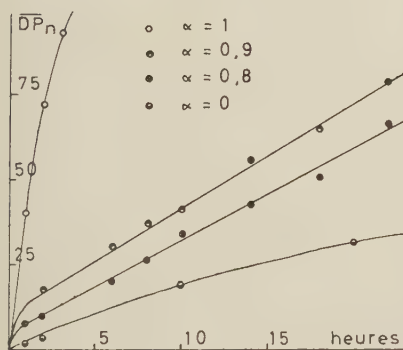


Fig. 12.

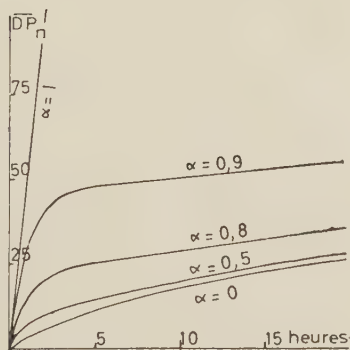


Fig. 13.

Fig. 10. — Copolycondensation à 210° des acides amino-11 et N-méthyl amino-11 undécanoïques.

Fig. 11. — Copolycondensation à 210° . 3^e cas théorique : $K_1/K_2 = 4$.

Fig. 12. — Copolycondensation à 210° des acides amino-11 et N-éthyl amino-11 undécanoïques.

Fig. 13. — Copolycondensation à 210° . 3^e cas théorique : $K_1/K_2 = 10$.

une courbe parallèle à celle du polyundécanamide N-dérivé donc un ordre de réaction en fonction du temps égal à trois. Nous remarquons que pour les mélanges riches en acide amino-11 undécanoïque, la pente des droites expérimentales est beaucoup plus forte que celle des courbes théoriques. Cela provient du fait que pendant la disparition des amines secondaires se produit un phénomène de catalyse par lequel nous allons expliquer le passage de l'ordre de la réaction de 3 à 2. Dans les calculs théoriques, il n'est pas possible de tenir compte de la force du catalyseur qui aurait pour effet d'augmenter la pente des courbes.

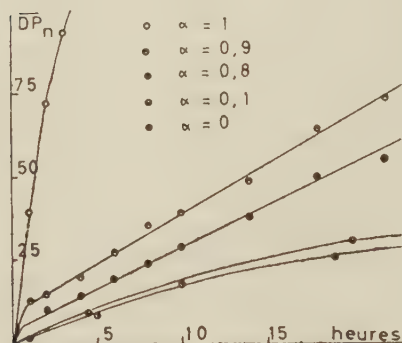


Fig. 14. — Copolycondensation à 210° des acides amino-11 et N-n-propyl-amino-11 undécanoïques.

Ce changement d'ordre de la réaction avec des proportions différentes en monomères peut être interprété ainsi : les ω -aminoacides sont sous forme ionique ⁽³⁾ ⁽³⁰⁾ et RNH_3^+ est un acide plus fort que $\text{RR}'\text{NH}_2^+$. Pour les mélanges pauvres en acide amino-11 undécanoïque les extrémités amines primaires disparaissent pratiquement complètement et l'on observe l'ordre correspondant à la polycondensation des amines secondaires. Pour les mélanges riches en acide amino-11 undécanoïque, bien que les extrémités amines primaires disparaissent très rapidement dès le début, il en reste suffisamment pour catalyser la réaction de polycondensation des extrémités amines secondaires. La concentration en RNH_3^+ entrant dans la constante de vitesse de réaction, l'ordre est d'apparence égal à 2. Ceci est à rapprocher de la copolycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque avec l'acide hydroxy-11 undécanoïque ⁽⁴⁶⁾, mais dans ce cas l'ordre paraît être 2 quelles que soient les proportions des monomères. En effet, malgré une croissance initiale du $\overline{DP}_n$ par disparition rapide des extrémités amines, chaque monomère gêne la polycondensation de l'autre à cause de leur mécanisme de réaction

⁽⁴⁶⁾ B. JASSE, C. R., 1960, 2023.

différent et, de ce fait, la concentration en RNH_3^+ est toujours suffisante quel que soit le pourcentage d'acide amino-11 undécanoïque, pour catalyser la polyesterification ramenée à l'ordre 2.

A partir du fait que la copolycondensation des dérivés N-éthylé et N-n-propylé s'effectue en deux étapes, on est conduit à penser que les copolyamides sont constitués de deux parties : des séquences amides secondaires formées au tout début de la réaction et des parties composées d'un mélange d'amides secondaires et d'amides tertiaires pendant la deuxième étape. Nous verrons par la suite comment les propriétés physiques et mécaniques confirmeront cette structure et que celle-ci n'est pas détruite par les réarrangements.

TABLEAU IV

Polycondensation à 212°-213°.

<i>Acides amino-11 et N-méthyl-amino-11 undécanoïques</i>										$\alpha = 0,8 :$
Temps (heures)	. . .	2	4	8	14					
$\overline{\text{DPn}}$		27	55	78	99					
<i>Acides amino-11 et N-méthyl-amino-11 undécanoïques</i>										$\alpha = 0,7 :$
Temps (heures)	. . .	2 $\frac{1}{2}$	6	10	16	20				
$\overline{\text{DPn}}$		24	46,5	61	85,5	94				
<i>Acides amino-11 et N-éthyl-amino-11 undécanoïques</i>										$\alpha = 0,9 :$
Temps (heures)	. . .	1	2	4	6	8	10	14	18	22
$\overline{\text{DPn}}$		13	15	20,5	28	36	39	48	64	73
<i>Acides amino-11 et N-éthyl-amino-11 undécanoïques</i>										$\alpha = 0,8 :$
Temps (heures)	. . .	2	4	6	8	10	14	18	22	
$\overline{\text{DPn}}$		10,5	14,5	20	24	29	38	50	55	
<i>Acides amino-11 et N-éthyl-amino-11 undécanoïques</i>										$\alpha = 0,1 :$
Temps (heures)	. . .	4 $\frac{1}{2}$	20							
$\overline{\text{DPn}}$		10	31							
<i>Acides amino-11 et N-n-propyl-amino-11 undécanoïques</i>										$\alpha = 0,9 :$
Temps (heures)	. . .	2	6	8	10	14	18	22		
$\overline{\text{DPn}}$		18	31	37	41,5	56	65	79		
<i>Acides amino-11 et N-n-propyl-amino-11 undécanoïques</i>										$\alpha = 0,8 :$
Temps (heures)	. . .	1	2	6	8	10	14	18	22	
$\overline{\text{DPn}}$		7,5	10	20	26,5	34	43	51	67	

TROISIÈME PARTIE

**STRUCTURE DES COPOLYUNDÉCANAMIDES ALTERNÉS
ET DES COPOLYUNDÉCANAMIDES
N-SUBSTITUÉS A 50 p. 100**

I. — Spectrographie d'absorption dans l'infra-rouge.

Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer à double faisceau équipé d'un prisme de chlorure de sodium, les préparations étant des films obtenus soit par fusion du polymère, soit à partir de la solution dans le chloroforme.

1° Vibrations dues aux méthylènes — CH₂ — :

- 2 900 cm⁻¹ F vibration de valence asymétrique de CH.
- 2 840 cm⁻¹ F vibration de valence symétrique de CH.
- 1 465 cm⁻¹ F vibration de déformation de CH.
- 715 cm⁻¹ M vibration du squelette hydrocarboné.

2° Vibrations dues aux fonctions amides :

- 3 290 cm⁻¹ F { vibration de valence du NH lié par interaction
- 3 060 cm⁻¹ M { hydrogène dans la forme trans de la fonction — CONH —.

Selon S. Mizushima, l'absorption à 3 060 cm⁻¹ serait l'harmonique 2 × amide II.

- 1 635 cm⁻¹ F vibration de valence du Co (amide I).
- 1 540 cm⁻¹ F 60 p. 100 de vibration de déformation du NH (amide II) ; 40 p. 100 de vibration de valence du CN.
- 1 415 cm⁻¹ M vibration de valence du CO couplée avec la vibration de déformation du CH₂ en α.

D'après S. Mizushima ⁽²⁴⁾ plusieurs bandes entre 1 200 et 1 300 cm^{-1} seraient attribuables à la fonction amide — CONH —.

Cette étude met simplement en évidence l'existence de la fonction amide.

TABLEAU V

*Spectrographie dans l'infrarouge des copolyamides
et polyamides alternés.*

Vibration de		Copolyamides		Polyamides alternés		Rilsan
		Me	Et	Me	Et	
Valence	NH	3 280 F 3 040 M	3 280 F 3 060 M	3 290 M 3 070 f	3 290 M 3 070 f	3 270 F 3 010 f
Valence { asym. } { sym. } CH		2 900 F 2 830 F	2 900 F 2 840 F	2 910 F 2 840 F	2 920 F 2 845 F	2 880 F 2 810 F
Valence (amide I) amide II CO		1 635 F 1 535 F	1 635 F 1 540 F	1 635 F 1 545 F	1 635 F 1 545 M	1 635 F 1 535 F
Déformation	CH	1 465 F	1 465 F	1 465 F	1 465 M	1 465 F
	—CH ₂ —CO—	1 410 F	1 415 F	1 415 Ep	1 415 M	1 415 M
Déformation	CH	715 M	715 M	715 f	715 f	720 M
F = forte M = moyenne f = faible Ep = épaulement						

II. — Propriétés mécaniques.

1° **Introduction.** — Pour mettre en évidence l'influence de la structure sur les propriétés mécaniques des polymères que nous avons préparés, nous avons étudié leur résistance à la rupture, leur module de Young par la méthode des petits cycles fixés et leur élasticité par la méthode des grands cycles.

2° **Technique.** — A. **Filage.** — Les fils sont obtenus par extrusion du polymère chauffé à 15° au-dessus de son point de fusion, sous pression d'azote, dans une filière précédemment décrite ⁽⁴⁷⁾ de 0,8 mm de diamètre. Les fils obtenus ont un aspect soyeux,

(47) J. KHALADJI, *Ann. Chim.*, 1958, 1.

brillant, ils sont étirables à froid (200 à 400 p. 100), mais le diamètre du fil est assez irrégulier. Le polyundécanamide alterné N-éthylé est à mettre à part : il n'est pratiquement pas filable et ses propriétés mécaniques ont été déterminées plutôt sur des rubans que sur des fils dont les dimensions et l'état physique sont fortement hétérogènes.

B. Les types d'essais. — Les essais mécaniques ont été effectués sur une micromachine de Chevenard à enregistrement photogra-

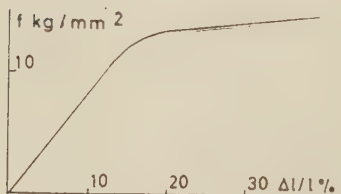


Fig. 20. — Diagramme de traction.
Copolyundécanamide N-méthylé à
50 p. 100.

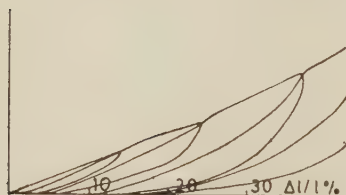


Fig. 21. — Diagramme des grands
cycles. Copolyundécanamide
N-éthylé à 50 p. 100.

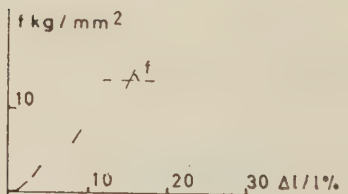


Fig. 22. — Diagramme des petits
cycles fixés. Polyundécanamide
alterné méthylé.

phique (A. D. A. M. E. L.). P. Chevenard, G. Champetier et ses collaborateurs ⁽⁴⁸⁾ l'ont utilisée pour étudier les propriétés mécaniques de fibres textiles, en particulier de polyamides. Cet appareil présente certains inconvénients : opérations à force et allongements simultanément variables et à une vitesse d'étirage mal définie. La méthode est critiquée par ailleurs ⁽⁴⁹⁾.

⁽⁴⁸⁾ P. CHEVENARD et G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, **13**, 464.

⁽⁴⁹⁾ M. SEKIGUCHI, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1839.

Le principe de l'appareil et son emploi ont déjà été décrits en détail ⁽⁴⁷⁾ ⁽⁴⁸⁾. Rappelons que trois types d'essais sont réalisables :

a) Tracé de la courbe force-allongement jusqu'à la rupture (fig. 19).

b) Diagramme des grands cycles permettant de mettre en évidence le caractère élastique (fig. 20).

c) Diagramme des petits cycles fixés et variation du module de Young avec la charge (fig. 21).

3° Résultats expérimentaux. — A. Diagrammes de traction. — Les caractéristiques des fils étirés sont données dans le tableau VI. Les allongements sont exprimés en pour-cent de la longueur initiale et les forces sont rapportées au diamètre initial du fil. Celui-ci est mesuré à l'aide d'un oculaire micrométrique : la précision de cette mesure est assez illusoire par suite de l'hétérogénéité des fils ; il est raisonnable de considérer que les mesures sont effectuées à 10 p. 100 près.

TABLEAU VI

Essais de traction	f kg/mm ²	$\Delta l/l$ p. 100
Copolyamide alterné } N-méthylé	21	30
Copolyamide (fig. 19) } N-méthylé	14	35
Copolyamide alterné } N-éthylé	4	30
Copolyamide } N-éthylé	20	105
Polyundécanamide.	50-70	10-12

B. Diagrammes des grands cycles. — Ils permettent de mesurer l'allongement $(\Delta l/l)_r$ que conserve sans tension un fil qui a été allongé de $\Delta l/l$. Cet allongement résiduel est plus faible pour le copolyamide éthylé. Il est donc plus élastique que les copolyamides méthylés (fig. 22).

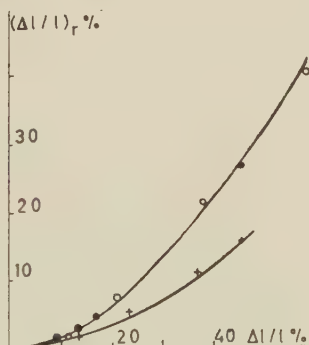


Fig. 22. — Allongement résiduel en fonction de l'allongement subi par le fil.

- Polyamide alterné méthylé.
- + Copolyamide éthylé.
- Copolyamide méthylé.

C. Diagrammes des petits cycles fixés. — Les résultats montrent que l'accroissement relatif $\Delta f'/f'_0$ du module de Young (f') est proportionnel à la charge (f). La pente de la courbe est d'autant plus grande que le fil est plus élastique (fig. 23).

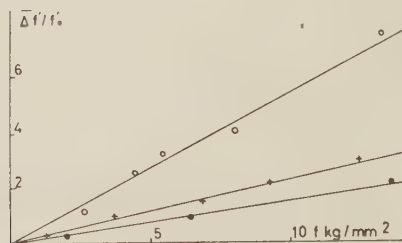


Fig. 23. — Accroissement du module d'Young en fonction de la force de traction.

○ Copolyamide éthylé.

+ Copolyamide méthylé.

● Polyamide alterné méthylé.

III. — Diffraction des rayons X.

Les clichés ont été réalisés dans une chambre plate à l'aide de la radiation $K\alpha$ du cuivre sur des faisceaux de filaments étirés ($d < 1/10$ mm) placés à 30 mm de la plaque. L'étalonnage a été effectué avec les raies du quartz. Les clichés de fibres obtenus (fig. 24 à 27) présentent deux paires de taches méridiennes correspondant à la période de fibre et deux taches équatoriales correspondant à l'espacement transversal des chaînes macromoléculaires orientées parallèlement à l'axe des fibres par étirage. Ces taches correspondent à la distance de 4,18 Å (tableau VII) aux erreurs d'expérience près, sauf dans le copolyamide alterné méthylé pour lequel la distance passe à 4,25 Å.

TABEAU VII

	d Å méridien	d Å méridien	d Å équateur
Polyundécanamide.	13,30	6,94	4,18
Copolyamide éthylé	13,90	7,05	ε amorphe 4,18
Copolyamide méthylé.	13,50	7,05	halo amorphe 4,196
Copolyamide alterné méthylé .	13,69	7,05	ε amorphe 4,25 bien organisé

IV. — Discussion.

G. Champetier et R. Aelion ont établi ⁽¹⁾ que le point de fusion des polyamides est une fonction linéaire de l'intensité des interactions hydrogène par unité de longueur de la chaîne macromoléculaire. Les copolyundécanamides irrégulièrement N-substitués à 50 p. 100 et le copolyundécanamide alterné N-méthylé vérifient assez bien cette observation. Par contre, le copolyundécanamide alterné N-éthylé a un point de fusion bien inférieur à celui attendu.

1° Copolyamides N-éthylés. — Le bas point de fusion et le peu de résistance mécanique du copolymère alterné traduisent une faible intensité des interactions hydrogène entre chaînes, ce qui se comprend par suite de l'encombrement stérique des groupements éthyliques régulièrement répartis qui écartent les chaînes polyamidiques et diminuent de ce fait la cohésion moléculaire. Au contraire, la forte résistance mécanique du copolyamide obtenu par fusion des monomères en quantités équimoléculaires et son élasticité ne peuvent s'expliquer par une distribution au hasard des groupements substituants qui devrait avoir un effet contraire. Il est probable que ce copolyamide se rapproche plus d'un copolymère à séquences amides secondaires que d'un copolymère purement statistique, ce qui est en accord, comme nous l'avons vu dans la deuxième partie, avec l'allure de la polycondensation et également avec l'aspect du cliché de diffraction de rayons X qui présente un fort halo amorphe superposé aux taches cristallines équatoriales correspondant à un écartement de chaînes identique à celui des chaînes du polyundécanamide non substitué (4,18 Å).

Dans la première phase réactionnelle de la copolycondensation, l'acide amino-11 undécanoïque dont la réactivité est dix fois plus grande que celle de son dérivé N-éthylé réagit préférentiellement en donnant des séquences formées principalement sinon exclusivement de polyundécanamide responsables du cliché de rayons X cristallin, du point de fusion élevé et de la grande résistance mécanique. Dans la seconde phase, apparaissent des séquences fortement N-éthylés donnant le halo amorphe et la grande élasticité. Néanmoins, cette élasticité est beaucoup moins marquée que dans le cas des nylons N-substitués ⁽⁵⁾. Le fait est sans doute dû à une rigidité trop forte des séquences amides secondaires, l'agitation thermique et la désorganisation provenant des groupements latéraux n'étant pas suffisantes pour détruire l'arrangement cristallin obtenu après étirage. La substitution à l'azote par les radicaux éthyliques rend difficile les réarrangements entre fonctions amides comme cela se produit dans les copolyamides non substitués à l'azote, même pour

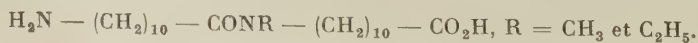
une polycondensation de 30 heures à 210° sinon la destruction de telles séquences conduirait à un copolymère statistique qui n'aurait plus les propriétés physiques et mécaniques remarquables du copolyundécanamide N-éthylé.

Aussi le copolyundécanamide obtenu par copolycondensation équimoléculaire de l'acide amino-11 undécanoïque et de son dérivé N-éthylé se présente comme formé de séquences riches en motifs undécanamide donnant des domaines cristallins et de séquences fortement N-substituées irrégulièrement formant des domaines amorphes.

2° Copolyamides N-méthylés. — La réactivité de l'acide N-méthyl amino-11 undécanoïque n'étant que quatre fois plus faible que celle de l'acide amino-11 undécanoïque, la copolycondensation équimoléculaire de ces deux acides doit conduire à une répartition plus statistique des groupements méthyles sur les chaînes macromoléculaires que dans le cas des dérivés N-éthylés. Les propriétés assez voisines des deux copolymères N-méthylés statistiques et alternés peuvent s'expliquer par le faible encombrement du groupement méthyle (~ 2 Å). La charge de rupture plus élevée pour le copolyamide alterné s'accorde bien avec sa plus grande régularité structurale. Son cliché de diffraction de rayons X sur fil étiré est bien net sans halo amorphe. Il est cependant possible que le copolyamide préparé à partir du mélange des monomères présente des séquences enrichies en motifs non substitués, ce qui expliquerait l'écartement de chaîne (4,19 Å) plus faible que dans le copolyamide alterné (4,25 Å) et le point de fusion légèrement plus élevé qui correspond à la fusion des parties les plus cristallines dans la méthode de disparition de la biréfringence au microscope polarisant.

CONCLUSION

La copolycondensation en quantités équimoléculaires de l'acide amino-11 undécanoïque donne un copolymère dans lequel les radicaux alcoyles sont distribués plus ou moins régulièrement sur les fonctions amides de la chaîne macromoléculaire. Nous avons comparé les propriétés de ces produits à celles des copolyundécanamides N-alcoylés alternés, c'est-à-dire dont les fonctions amides de la chaîne sont régulièrement N-substituées une fois sur deux. A cette fin, nous avons préparé les copolyamides alternés en polycondensant des acides (N-amino-11 undécanoyl), (N-alcoyl)-amino-11 undécanoïques :



I. Préparation des aminoacides dimères N-substitués sur la fonction amide. — La synthèse préalable du dimère non substitué a permis de mettre au point les méthodes suivantes :

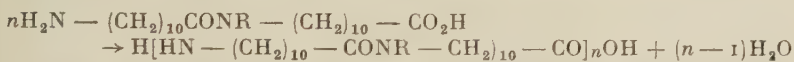
A. Méthode au chlorure d'acide. — Nous avons fait réagir le chlorure de l'acide N-phthaloyl-amino-11 undécanoïque sur l'ester benzylique de l'acide N-alcoyl-amino-11 undécanoïque. Les groupements protecteurs phthaloyl et benzyle sont ensuite éliminés successivement.

B. Méthode à l'anhydre mixte. — L'action du chloroformiate d'éthyle sur l'acide N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoïque donne un anhydride mixte que nous avons fait réagir sur l'ester benzylique de l'acide N-alcoyl-amino-11 undécanoïque. Les groupements protecteurs carbobenzoxyde et benzyle sont éliminés simultanément par action du gaz bromhydrique à 60° dans l'acide acétique anhydre :



Le caractère ionique de ces dimères est mis en évidence dans l'éthanol absolu par les courbes de neutralisation (CO_2^-/CO_2H à 70 mV et NH_3^+/NH_2 à 215 mV) et à l'état solide par les spectres d'absorption infrarouge (2 140 cm^{-1} due à NH_3^+ et 1 390 cm^{-1} due à CO_2^-).

II. Polycondensation. — **A. La polycondensation des dimères N-alcoylés** par chauffage à 183° conduit aux copolyundécanamides N-alcoylés alternés :



A cette température la réaction de transamidification est très réduite.

B. Les polycondensations statistiques des mélanges d'acide amino-11 undécanoïque et de son dérivé N-alcoylé pour différentes proportions ont été réalisées à 210°.

L'étude cinétique de la réaction fait apparaître un bon accord de la théorie et de l'expérience quand l'ordre de la réaction en fonction du temps est supposé être 2 pour l'acide amino-11 undécanoïque et 3 pour ses dérivés N-méthylé et N-éthylé. Toutefois, dans le cas de la copolycondensation avec 10 et 20 p. 100 d'acide N-éthyl-amino-11 undécanoïque qui réagit 10 fois moins vite que l'acide amino-11 undécanoïque, la réaction a lieu en deux étapes : d'abord une polycondensation rapide correspondant à la disparition des extrémités amines primaires puis une réaction plus lente correspondant à la disparition des extrémités amines secondaires catalysées

par les groupements NH_3^+ restant, l'ordre de la réaction devenant alors 2.

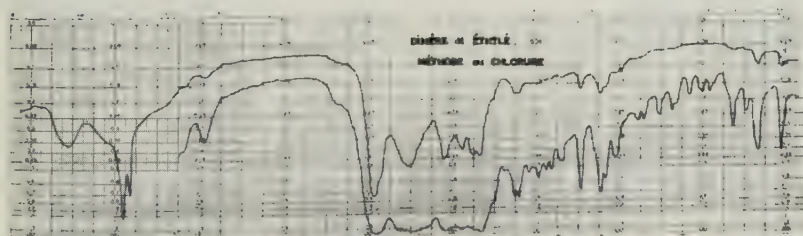
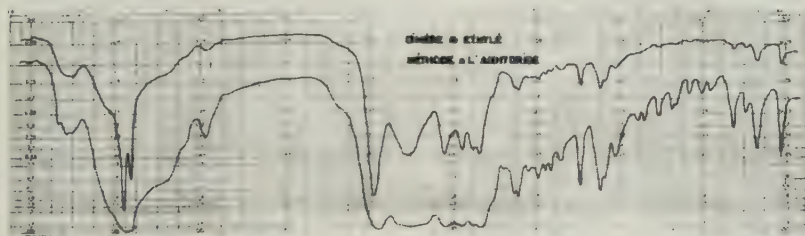
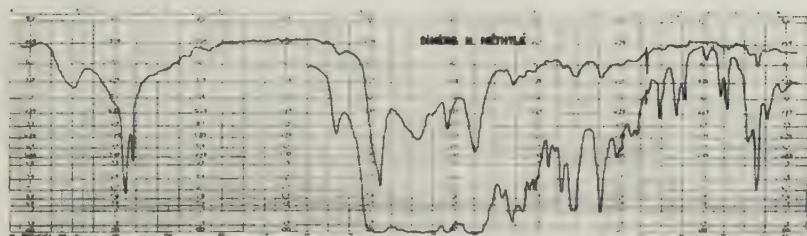
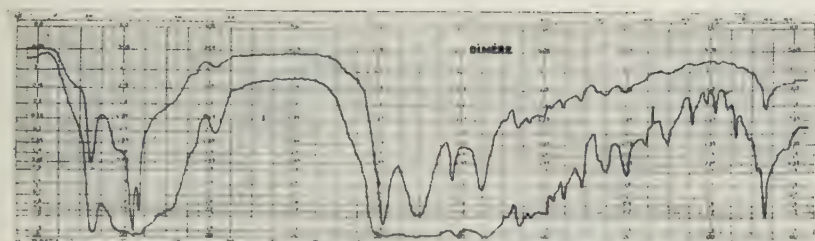
III. Propriétés des copolyundécanamides. — A. Copolyamides N-éthylés. — Le bas point de fusion (48°) et la faible charge à la rupture (4 kg/mm^2) du copolyamide alterné traduisent une faible intensité des interactions hydrogène entre chaînes à cause de l'encombrement stérique des groupements éthyles régulièrement répartis.

Par suite de son point de fusion élevé (126°), de sa forte charge à la rupture (20 kg/mm^2), de son élasticité et de l'aspect de son cliché de diffraction de rayons X (taches équatoriales correspondant à un écartement de $4,18 \text{ \AA}$ et fort halo), le copolyamide obtenu par copolycondensation du mélange des monomères se présente comme formé de séquences riches en motifs undécanamide donnant des domaines cristallins et de séquences fortement N-substituées irrégulièrement, formant des domaines amorphes, ce qui est en accord avec l'allure de la polycondensation.

B. Copolyamides N-méthylés. — L'acide N-méthyl-amino-11 undécanoïque ne réagissant que 4 fois moins vite que l'acide amino-11 undécanoïque donne un copolyamide dont les substituants sont répartis d'une manière plus statistique que dans le cas du dérivé N-éthylé et dont les propriétés sont voisines du copolyamide alterné par suite du faible encombrement du groupement méthyle. La charge à la rupture plus élevée pour le copolyamide alterné (21 et 14 kg/mm^2) s'accorde bien avec sa plus grande régularité structurale (clichés de diffraction de rayons X net et sans halo). Il est cependant possible que le copolyamide irrégulier présente des séquences enrichies en motifs non substitués, ce qui expliquerait l'écartement de chaîne ($4,19 \text{ \AA}$), plus faible que dans le copolyamide alterné ($4,25 \text{ \AA}$) et le point de fusion légèrement plus élevé (128° et 110°).

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de Paris. P^r G. CHAMPETIER).

PLANCHE I



De haut en bas, fig. 5 à 8.

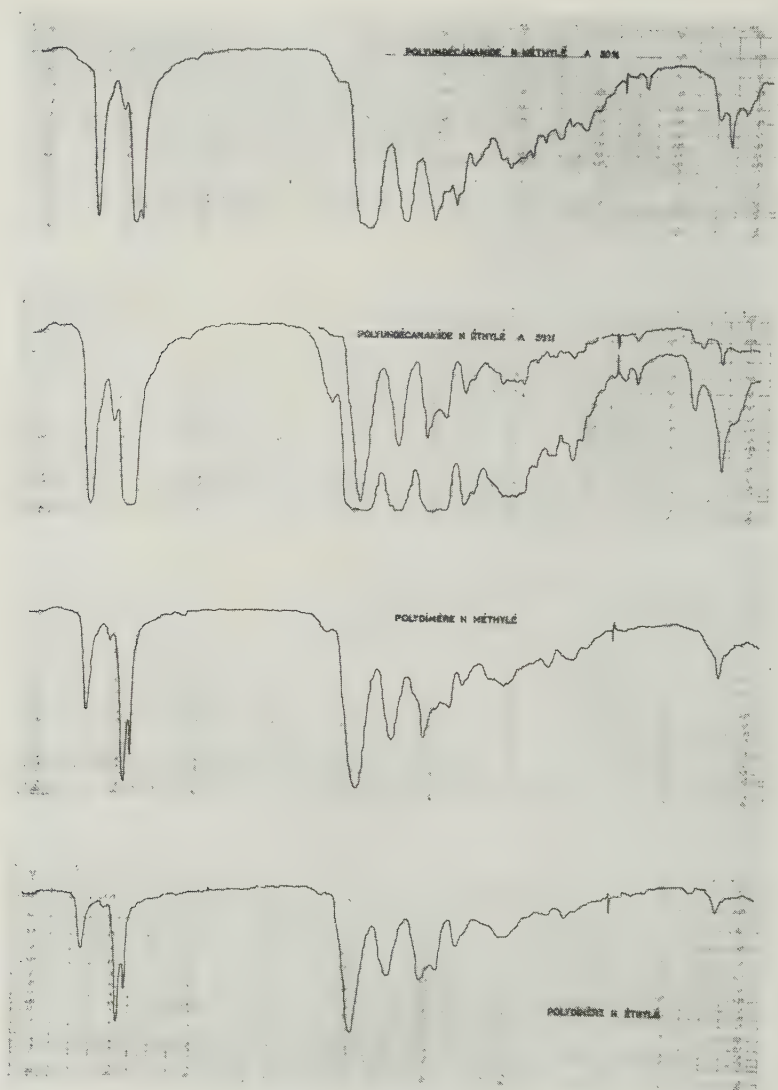
Fig. 5. — Dimère de l'acide amino-11 undécanoïque.

Fig. 6. — Dimère N-méthylé.

Fig. 7. — Dimère N-éthylé. Méthode à l'anhydride.

Fig. 8. — Dimère N-éthylé. Méthode au chlorure.

PLANCHE II



De haut en bas (fig. 15 à 18) :

Fig. 15. — Polyundécanamide N-méthylé à 50 p. 100.

Fig. 16. — Polyundécanamide N-éthylé à 50 p. 100.

Fig. 17. — Polyundécanamide alterné N-méthylé.

Fig. 18. — Polyundécanamide alterné N-éthylé.

PLANCHE III

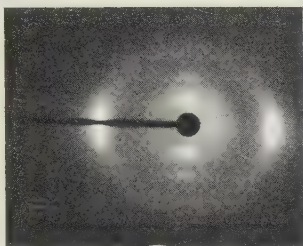


Fig. 24.

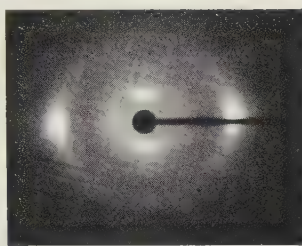


Fig. 25.



Fig. 26.

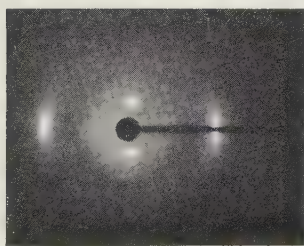


Fig. 27.

Fig. 24. — Polyundécanamide industriel.

Fig. 25. — Copolyundécanamide N-méthylé à 50 p. 100.

Fig. 26. — Copolyundécanamide alterné N-méthylé.

Fig. 27. — Copolyundécanamide N-éthylé.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Morphologie des polymères cristallins.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 avril 1961.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.



